统计动力学及其应用

TONGJI DONGLIXUE JIQI YINGYONG

张太荣　编著



冶金工业出版社
http://www.cnmip.com.cn



统计动力学及其应用

TONGJI DONGLIXUE JIQI YINGYONG


ISBN 978-7-5024-4160-9

9 787502 441609 >

定价 39.00 元

销售分类建议：数理科学

统计动力学及其应用

张太荣　编著

北　京
冶　金　工　业　出　版　社
2007

内容提要

本书共分九章，第1章简要介绍了数理统计的基础知识，并提及了现代随机统计理论的levy分布等。第2章和第3章分别介绍了当今研究随机动力学的主要手段：朗之万方程和福克—普朗克方程。着重讨论了求解这两种方程的方法及其导出的结论。第4章论述了随机行为之源——热浴的涨落与耗散及其所遵循的基本规律：涨落耗散定理。第5章论述了随机动力学的微观描述——无规行走模型。第6章较详细、系统地讨论了反常扩散理论，介绍了迄今为止的最新研究成果。第7章介绍了蒙特卡罗数值模拟方法。第8章全面地论述了统计动力学所扩张出的最新领域——分子布朗马达理论及其最新研究成果。第9章还介绍了计算机数字模拟计算方法（蒙特卡罗方法），以及常用的科学计算软件Matlab。

本书可作为大学物理专业本科学生、研究生、教师以及理论物理研究工作者的参考书。

图书在版编目（CIP）数据

统计动力学及其应用/张太荣编著．—北京：冶金工业出版社，2007.2

ISBN 978-7-5024-4160-9

Ⅰ．统…　Ⅱ．张…　Ⅲ．数理统计—应用—动力学—研究　Ⅳ．O313　O212

中国版本图书馆CIP数据核字（2006）第163406号

出版人　曹胜利（北京沙滩嵩祝院北巷39号，邮编100009）
责任编辑　杨盈园　美术编辑　李　心
责任校对　侯　瑂　李文彦　责任印制　牛晓波
北京百善印刷厂印刷；冶金工业出版社发行；各地新华书店经销
2007年2月第1版，2007年2月第1次印刷
787mm×1092mm　1/16；19印张；457千字；290页；1-2000册
39.00元
冶金工业出版社发行部　电话：（010）64044283　传真：（010）64027893
冶金书店　地址：北京东四西大街46号（100711）　电话：（010）65289081
（本社图书如有印装质量问题，本社发行部负责退换）

前　言

在20世纪初，由吉布斯的理论奠定了关于复杂系统的动力学研究理论，即统计物理学。统计物理学是研究由大量微观粒子（原子、分子等）所组成的宏观系统，它的目标是从宏观系统的物质结构出发，依据经典微观粒子所遵循的力学规律，得出系统的宏观性质及其变化规律。统计物理学对系统的描述方法一般可分为使用动力学微分方程的确定性方法和使用概率理论的随机统计方法。在此理论中，用给出的系统哈密顿量或自由能函数，即算出系统的热力学量。然而，这里给出的仅仅是确定状态（平衡状态）对应的状态参量，并不描述状态演化过程（非平衡态）。因为对于大数粒子构成的微观系统，其确定性的微分方程难以求解。

从20世纪70年代开始，随着研究领域的不断扩张、深入，以及计算机技术的普及和进步，使得人们可以使用近似计算的方法来求解复杂的微分方程，人们也就越来越关注微观系统的演化过程。从朗之万方程、福克—普朗克方程、涨落耗散定理出发，运用布朗运动的无规随机行走模型，系统地阐述了系统的微观行为与宏观演变过程之间的有机联系，即微观系统从任意的初始点出发而到达末态的中间过程的细节问题，我们称这一理论体系为统计动力学，也就是本书介绍的主要内容。将统计动力学理论应用于微观粒子的扩散、渗透、分子马达、混沌等，得到了较好的结论。当然，使用具有时间反演的动力学微分方程来描述不可逆的热力学现象，仍然是有争议的哲学问题。

本书共分9章。针对初涉及此领域的读者，第1章简要介绍了数理统计的基础知识，并提及了现代随机统计理论的lèvy分布等。第2章和第3章分别介绍了当今研究随机动力学的主要手段：朗之万方程和福克—普朗克方程。着重讨论了求解这两种方程的方法及其导出的结论。第4章论述了随机行为之源——热浴的涨落与耗散及其所遵循的基本规律：涨落耗散定理。第5章论述了随机动力学的微观描述——无规行走模型。第6章较详细、系统地讨论了反常扩散理论，介绍了迄今为止的最新研究成果。第8章全面地论述了统计动力学所扩张出的最新领域——分子布朗马达理论及其最新研究成果。

作为使用工具书，本书在第7章还介绍了计算机数值模拟计算方法（蒙特卡罗方法）以及在第9章介绍了常用的科学计算软件 Matlab。

本书可作为大学物理专业本科学生、研究生、教师以及理论物理研究工作者参考书。由于作者水平有限，书中有不妥之处，请读者批评指正。

张太荣

2006年9月

目　录

1　概率论基础

本章讨论本书所涉及的概率理论的基础知识。主要包括概率的基本概念、常用公式、分布、定律和定理。

1.1　基本概念

概率论是一门研究随机现象中的数量规律的科学。所谓随机现象是指不可完全预测的现象，既可能出现也可能不出现的现象，诸如投掷一次骰子面朝上的点数是多少，射击运动员某一次射击的着弹点如何，常温下气体容器中的某个气体分子在一段时间后处于什么空间位置，一年中某一天的气候情况怎样等。随机现象中，虽然不能事先完全确定现象的具体结果，但是却可以认为“所有可能的结果”是已知的。例如抛掷硬币的所有结果只有正面、反面两个；“110”一天内的接警次数一定是非负的等。概率论就是要用数量来表示和研究随机现象。

1.1.1　概率的概念

在事物发展的过程中，肯定要发生的事件称为必然事件（例如在自然条件下生物体的死亡现象），绝对不会出现的事件称为不可能事件（例如跳高运动员在不借助外界力量的条件下，从地球表面跳跃到月球表面）。在一定条件下的过程中既可能发生也可能不发生的事件则是随机事件。

将发生的一系列随机事件数用 n 表示，而在该 n 个事件中如果有 m 个 A 事件发生，则称 ν 为事件 A 发生的频率，定义为：

$$\nu = \frac{m}{n} = \frac{\text{事件 A 发生的次数}}{\text{所有事件的数量}} \times 100\% \tag{1-1}$$

大量的实践证明，我们可以用事件发生的频率 ν 来描述随机事件发生的可能性。随机事件发生的频率 ν 处于 0～1 之间。显然，ν 越大，事件发生的可能性越大。不可能事件的频率 $\nu=0$，必然事件的频率 $\nu=1$。随机事件发生数量 n（总实验数）的增加，某一事件 A 发生的频率 ν 趋于某一个确定的值 P，则称 P 为事件 A 发生的概率。概率 P 的定义为：

$$P = \lim_{n\to\infty} \frac{m}{n} \tag{1-2}$$

概率 P 准确地描述了事件 A 发生的可能性。概率 P 对事件的描述仍然体现了一种因果规律——统计规律。

1.1.2　概率的性质

在一定的条件下，事件 A 发生的概率 P（A）有下列属性：

（1）由概率 P（A）的定义可知，P（A）是一个正数，且 $0 \leqslant P(A) \leqslant 1$；必然事

件的概率为1，不可能事件的概率为0。

（2）如果事件A、B不可能同时出现，则称A、B为不相容事件。记C＝A∪B（发生A或发生B事件的集合），由于总事件n中存在不相容事件A、B，则这两事件发生的频率为两事件频率之和；所以事件C产生的概率为事件A产生的概率$P(\mathrm{A})$与事件B产生的概率$P(\mathrm{B})$之和。

$$P(\mathrm{C}) = P(\mathrm{A}) + P(\mathrm{B}) \tag{1-3}$$

对于N个彼此不相容的事件A_i，则这些事件的概率P表现为加法定理：

$$P = \sum_{i=1}^{N} P(\mathrm{A}_i) \tag{1-4}$$

若N等于所有可能事件的总和，那么式1-4必然等于1，这就是通常所说的归一化条件。若记$\overline{\mathrm{A}}$为A事件不发生，由归一化条件知，必有$P(\mathrm{A}) + P(\overline{\mathrm{A}}) = 1$。归一化的意义即是说所有随机事件的总和为必然事件，这是因果律和物质不灭定律的具体表现。

（3）将可能同时出现的事件称为相容事件。若记D＝A∩B为两相容事件A、B的与，D表示两相容事件A、B同时发生，则D产生的概率为A、B两概率之乘积：

$$P(\mathrm{D}) = P(\mathrm{A}) \times P(\mathrm{B}) \tag{1-5}$$

对于N个相容事件同时发生的概率则表现为乘法定理：

$$P = \prod_{i=1}^{N} \mathrm{A}_i \tag{1-6}$$

（4）如果A事件的发生与否和B事件的发生与否无关，同时B事件的发生与否和A事件的发生与否无关，则称A、B两事件为相互独立事件。相互独立事件同时发生的概率满足乘法定理。

1.2 随机变量　概率分布　统计平均

1.2.1 随机变量的概念

在一定条件下，一个变量的取值有确定集合，取值随机而定，则称这个变量为随机变量。例如射击运动员每一次射击的环数，气体分子一定时间后的空间坐标等。随机变量分为离散型、连续型两种。在随机过程中，随机变量以确定的概率取不同的数值。离散型随机变量的所有取值是在数轴上的有限个或可数的分离值。为了表明离散型随机变量的概率分布，需要指明它的所有可能取值的取值x_1，x_2，…，x_N及其相应的概率：

$$P_i = P(x_i), \quad i = 1,2,\cdots N \tag{1-7}$$

归一化条件为：

$$\sum_{i=1}^{N} P(x_i) = 1 \tag{1-8}$$

连续随机变量可以取数轴上某区间内的一切可能值。连续随机变量的概率分布用概率密度函数$\rho(\xi)$来描述。概率密度函数表示随机变量在某一取值ξ处的单位间隔内的概率。随机变量在某一点领域（$x \to x + \mathrm{d}x$）上的概率表示为：

$$dW(x) = \rho(x)dx \tag{1-9}$$

归一化条件则表示为：

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\rho(x)dx = 1 \tag{1-10}$$

1.2.2 数学期望

把随机变量的统计平均称为该统计变量的数学期望。在一定条件下，确定系统中的随机变量的统计平均唯一确定。统计物理学中认为所观测到的物理系统的宏观性质（内能、压强、热容、温度、电流、扩散输运等）均是构成该系统的原子或分子的相应的微观性质（在此讨论的随机变量）的统计平均值。离散随机变量 ξ 的统计平均可以表示为：

$$\bar{\xi} = \sum_{i=1}^{\infty}\xi_i P(\xi_i) \tag{1-11}$$

连续型随机变量 ξ 的统计平均则可以表示为：

$$\bar{\xi} = \int_{-\infty}^{+\infty}\xi P(\xi)d\xi \tag{1-12}$$

通常当人们对具体的物理量进行测量时，其测量值并不一定等于数学期望，将出现一定的偏差，我们这种偏差为该随机变量的涨落。例如在做抛掷硬币实验时，数字、图样朝上的次数的数学期望均为1/2，但是在具体的数十次抛掷中，所出现的结果的平均值将出现涨落，或许是数字朝上的次数多于图样朝上的次数，或许是图样朝上的次数多于数字朝上的次数。

由于系统中随机变量的涨落的平均为零，因此不能用随机变量的涨落的平均来描述涨落的大小，而是用随机变量的方均涨落来度量涨落的大小。随机变量 ξ 的方均涨落定义为：

$$\overline{(\Delta\xi)^2} = \sum_i(\xi_i - \bar{\xi})^2P(\xi_i) = \overline{\xi^2} - \bar{\xi}^2 \tag{1-13}$$

通常，随机变量的涨落特征还可以用它的原点矩和中心矩表示。k 阶原点矩定义为：

$$\overline{\xi^k} = \int_{-\infty}^{+\infty}\xi^k\rho(\xi)d\xi \tag{1-14}$$

k 阶中心矩定义为：

$$\bar{\xi}_k = \int_{-\infty}^{+\infty}(\xi - \bar{\xi})\rho(\xi)d\xi \tag{1-15}$$

1.2.3 几个常用的分布函数

1.2.3.1 二项式分布

假设在 N 独立个事件中，某个事件A出现的概率为 P，则在 N 次实验中A出现的次数为 n 的概率为：

$$B(n) = C_N^n P^n (1-P)^{N-n} \tag{1-16}$$

1.2.3.2　泊松分布

假设有一列二项分布 $B(n)$，其中参数满足条件：

$$\lim_{n\to\infty} nP = \lambda > 0 \tag{1-17}$$

则对任何非负整数 k 都有：

$$P(n,\lambda,P) = e^{-\lambda}\frac{\lambda^k}{k!} \tag{1-18}$$

式 1-18 称为泊松分布。

1.2.3.3　高斯分布（正态分布）

设 a 为任意实数，$\sigma>0$，则对于连续的随机变量 ξ，其密度分布函数为：

$$P(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left\{-\frac{(\xi-a)^2}{2\sigma^2}\right\} \tag{1-19}$$

式 1-19 称为高斯分布。

1.3　中心极限定理 lèvy 分布

1.3.1　特征函数

1.3.1.1　特征函数的定义

首先来引入复值随机变量的概念。设 ξ 与 η 是定义在同一个概率空间上的两个随机变量，i 是虚数单位，那么 $\zeta=\xi+i\eta$ 就是一个定义在同一个概率空间上的复随机变量。特别地，对于任何实数 t，

$$e^{it\xi} = \cos(t\xi) + i\sin(t\eta) \tag{1-20}$$

是一个随机变量。可以把复随机变量 ζ 作为随机向量（ξ，η）来处理。设 $F(x)$ 为一维分布函数，定义：

$$\bar{f}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{itx}\mathrm{d}F(x) \tag{1-21}$$

式中，称 $\bar{f}(t)$ 为 $F(x)$ 的特征函数，亦称谱函数。因此，特征函数就是分布函数的傅里叶变换。任何分布函数的特征函数都存在。

1.3.1.2　特征函数的性质

任何分布函数的特征函数 $f(t)$ 都具有如下性质：

(1) $|f(t)| \leqslant 1$；

(2) $f(-t) = \overline{f(t)}$，$\bar{f(t)}$ 是 $f(t)$ 的复共轭；

(3) $f(t)$ 具有半正定性；

(4) $f_{\xi_1+\xi_2}(t) = f_{\xi_1}(t)f_{\xi_2}(t)$；

(5) 解析的特征函数对应的分布函数是高斯分布函数。

1.3.2　中心极限定理

如果随机变量序列 $\{\xi_n\}$ 是独立同分布的（随机变量彼此独立，具有相同分布），则

$\{\xi_n\}$ 满足正态分布。即若 ξ 的数学期望为 a，方差（二阶矩）为 σ，$\{\xi_n\}$ 的分布函数具有下述形式：

$$P(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma}\exp\left\{-\frac{(\xi-a)^2}{2\sigma^2}\right\} \tag{1-22}$$

1.3.3 lèvy 分布

1.3.3.1 lèvy 分布的特征函数

设 ξ_1、ξ_2 是独立同分布的随机变量，对应的分布函数为 $F(\xi)$，对任意给定的正数 c_1、c_2，如果存在一正数 c 满足：$c_1\xi_1 + c_2\xi_2 = c\xi$，$\xi$ 也是具有相同分布的随机变量，$F(\xi)$ 的特征函数为 $\varphi(z)$：

$$\varphi(z) = \langle e^{iz\xi}\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{iz\xi}dF(\xi) \tag{1-23}$$

当且仅当特征函数 $\varphi(z)$ 满足：

$$\varphi(c_1z)\varphi(c_2z) = \varphi(cz) \tag{1-24}$$

则 $F(\xi)$ 是一个稳定分布。在 n 个随机变量的序列中，稳定分布的 $F(\xi)$ 的特征函数具有以下形式：

$$\varphi^n(z) = \varphi(c_nz)e^{i\gamma_n z} \tag{1-25}$$

上式对应的分布称为 lèvy 分布，有严格形式：

$$\psi(z) = \log\varphi(z) = i\gamma z - c|z|^\alpha\left\{1 + i\beta\frac{z}{|z|}\omega(z,\alpha)\right\} \tag{1-26}$$

这里 α、β、γ、c 为常数。且 $0<\alpha\leqslant 2$，$-1<\beta<1$，$c>0$，γ 是任意实数

$$\omega(z,\alpha) = \begin{cases}\tan\dfrac{\pi\alpha}{2} & \alpha \neq 1\\[2ex] \dfrac{2}{\pi}\log|z| & \alpha = 1\end{cases}$$

式中，α 称为 lèvy 指标或特征指数。当 $\alpha=2$ 时，lèvy 分布函数变换为高斯分布函数。分布函数中当 $\beta=0$ 时，对应对称分布（γ、c 不是基本参数，通常可以略去）。

1.3.3.2 lèvy 特征函数的性质

（1）$|\varphi(z)| = \exp[-|z|^\alpha], \alpha \neq 1$。当然也可以写为：$\psi(x) = -|z|^\alpha\exp\left\{i\frac{\pi\beta}{2}\mathrm{sign}(z)\right\}$，$\mathrm{sign}(z)$ 为符号函数。β 为一常数，限制于以下区域

$$|\beta| \leqslant \begin{cases}\alpha & 0<\alpha<1\\ 2-\alpha & 1<\alpha<2\end{cases}$$

（2）特征函数 $\varphi(x)$ 的逆傅里叶变换对应概率密度函数，可写为：

$$f_{\alpha,\beta}(x) = \frac{1}{\pi}Re\int_0^\infty \exp\left(-ixz - z^\alpha\exp\left\{i\frac{\pi\beta}{2}\right\}\right)dz \tag{1-27}$$

因此，$f_{\alpha,\beta}(x) = f_{\alpha,-\beta}(-x)$，$f_{\alpha,0}(x) = f_{\alpha,0}(-x)$。密度函数关于 x 对称。

(3)（Lèvy-Gndenko 广义中心极限定理）：对于独立同分布的随机变量 X_1，X_2，…，X_n，令 $Y_n = \sum_{i=1}^{n} X_i$。如果 Y_n的分布是归一化的，且当 $n\to\infty$ 时收敛于 F，则 F 是稳定的。特别地，如果这些随机变量是有限的，则 F 是高斯函数，遵从中心极限定理。

(4) 稳定 lèvy 分布的渐进行为具有逆幂律形式：

$$f_{\alpha,\beta}(x) \sim \frac{A_{\alpha,\beta}}{|x|^{1+\alpha}} \quad \alpha < 2 \tag{1-28}$$

(5) 用 FOX 函数可将稳定定律写成解析的形式：

当 $\alpha > 1$ 时，令 $\varepsilon = 1/\alpha$，$\gamma = (\alpha - \beta)/2\alpha$，有

$$f_{\alpha,\beta}(x) = \varepsilon x^2 H_{2,2}^{1,1}\left[x\left|\begin{matrix}(1-\varepsilon,\varepsilon),(1-\gamma,\gamma)\\(0,1),(1-\gamma,\gamma)\end{matrix}\right.\right] \tag{1-29}$$

当 $\alpha < 1$ 时，有：

$$f_{\alpha,\beta}(x^{-1}) = \varepsilon x^2 H_{2,2}^{1,1}\left[x\left|\begin{matrix}(-1,1),(-\gamma,\gamma)\\(-\varepsilon,\varepsilon),(-\gamma,\gamma)\end{matrix}\right.\right] \tag{1-30}$$

利用 FOX 理论，可以得到概率密度函数幂级数形式：

$$f_{\alpha,\beta}(x) = \frac{1}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\Gamma(1+n\varepsilon)}{n!}\sin(\pi n\gamma)(-x)^{n-1} \tag{1-31}$$

渐进行为的幂级数形式：

$$f_{\alpha,\beta}(x) \sim \frac{1}{\pi}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{\Gamma(1+n\alpha)}{n!}\sin(\pi n\alpha\gamma)|x|^{-1-n\alpha} \tag{1-32}$$

1.4 时间链与马尔可夫过程

1.4.1 跃迁概率密度

在许多的实际过程中，描述状态的随机变量往往随时间而变。例如扩散过程中的粒子位置分布函数 $r(t)$，此时的密度分布函数必须显含时间 $P(x,t)$。要更详细地描述随机过程，必须用到不同时间的联合概率分布：

$$\begin{aligned}&P(x_n,t_n;x_{n-1},t_{n-1};\cdots;x_1,t_1)\\&=\langle\delta(\xi(t_1)-x_1)\delta(\xi(t_2)-x_2)\cdots\delta(\xi(t_n)-x_n)\rangle\end{aligned} \tag{1-33}$$

上式表示在时间链 $t_n > t_{n-1} > \cdots > t_1$中，随机变量对应取值 x_n，x_{n-1}，…，x_1的概率分布。式 1-33 如果关于时间平移不变，则该过程称为稳定过程（平稳过程）。平稳过程中一阶分布 $P_1(x)$ 与时间无关（定态过程），二阶分布 $P_2(x_2,\tau;x_1)$ 与初始时刻无关。对于多时联合分布，等价于条件概率分布：

$$P(x_n,t_n|x_{n-1},t_{n-1};\cdots;x_1,t_1)\frac{P_n}{P_{n-1}};\quad P_{n-1} = \int P_n \mathrm{d}x_n \tag{1-34}$$

式 1-34 表示在时间序列 $t_{n-1} > \cdots > t_1$，产生变量 $x_{n-1}\cdots x_1$的前提下，粒子跳到 x_n 上的

概率密度；亦称跃迁概率密度。由跃迁概率密度的不同性质，可以区分不同的随机过程。

1.4.2　纯粹随机过程

如果随机过程中，某一时刻的状态（概率密度）与以往的任意时刻的状态（概率密度）无关，即该过程无记忆功能，则称这种过程为纯粹的随机过程。例如投掷硬币时，此次投掷的结果与以往任意一次投掷的结果无任何关联。

1.4.3　马尔可夫过程

如果某一随机过程的随机变量是连续的，由于因果关系，使得这一随机过程的某一时刻的概率分布与前一时刻的概率分布有关，而与更早时刻的概率分布无关（只能记忆前一时刻的经历），则称该随机过程为马尔可夫过程。或称马尔可夫链。例如布朗运动中的布朗粒子的运动过程。很显然，马尔可夫过程中的概率密度可表示为：

$$P(x_n,t_n;x_{n-1},t_{n-1};\cdots;x_1,t_1) = P(x_n,t_n\,|\,x_{n-1},t_{n-1});$$

$$P(x_n,t_n;x_{n-1},t_{n-1};\cdots;x_1,t_1)$$

$$=P(x_n,t_n\,|\,x_{n-1},t_{n-1})P(x_{n-1},t_{n-1}\,|\,x_{n-2},t_{n-2})P(x_2,t_2\,|\,x_1,t_1) \tag{1-35}$$

因此，对于马尔可夫过程，只要知道一阶和二阶跃迁就完全掌握了整个过程的性质。所谓非马尔可夫过程则是具有完全记忆功能的随机过程，现实的状态不仅和前一时刻有关，而且与系统所经历的所有过程有关。

1.5　维纳—钦欣定理

维纳—钦欣定理给出了随机变量的关联函数与随机变量的傅里叶空间（相空间）的谱密度之间的关系。由这种关系，可以把便于在相空间描述的现象通过傅里叶变换用谱密度描述。对于随机变量 $\xi(t)$，其谱密度定义为：

$$\tilde{\xi}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\xi(t)\mathrm{d}(t) \tag{1-36}$$

用顶波浪符号表示谱函数。将随机变量的时间关联函数 $\langle\xi(t)\xi(t')\rangle$ 代入式 1-36，得到谱的关联函数：

$$\langle\tilde{\xi}(\omega)\tilde{\xi}^*(\omega')\rangle = \iint\limits_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t+\mathrm{i}\omega' t'}\langle\xi(t)\xi^*(t')\rangle\mathrm{d}t\mathrm{d}t' \tag{1-37}$$

对于稳定过程，时间关联仅仅是时间间隔的函数：

$$\langle\xi(t)\xi^*(t')\rangle = \langle\xi(t-t')\xi^*(0)\rangle \tag{1-38}$$

引入新的变量：

$$\tau = t - t',\quad t_0 = \frac{t'+t}{2} \tag{1-39}$$

谱的关联函数可以写为：

$$\langle\tilde{\xi}(\omega)\tilde{\xi}^*(\omega')\rangle = \int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega-\omega')t_0}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{e}^{-\mathrm{i}(\omega+\omega')\tau/2}\langle\xi(\tau)\xi^*(0)\rangle\mathrm{d}\tau\,\mathrm{d}t_0 \tag{1-40}$$

上式右边的第一项为 δ 函数，因此有：

$$
\begin{aligned}
&\langle \tilde{\xi}(\omega)\tilde{\xi}^*(\omega')\rangle \\
&=2\pi\delta(\omega-\omega')\int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega\tau}\langle \xi(\tau)\xi^*(0)\rangle d\tau \\
&=2\pi\delta(\omega-\omega')S(\omega) \qquad (1\text{-}41)
\end{aligned}
$$

式 1-41 即是维纳—钦欣定理的数学表示：随机变量的时间关联即是该随机变量的谱密度 $S(\omega)$。当随机变量是无时间关联的（通常称此随机变量为白噪声），即关联函数是 $\delta(\tau)$ 函数。因为 δ 函数的傅里叶变换是常数，则此随机变量的功率谱是恒定的常数。

2 布朗运动的动力学描述——朗之万方程

本章主要讨论布朗运动（Brownians Motion）的模型和描述方法，并扼要阐明了支配微观随机运动的核心——涨落力所遵循的一般规律。

2.1 布朗运动和扩散现象

2.1.1 布朗运动的实验现象

系统的微观行为，统计上表现为宏观的物理学性质。布朗运动代表了通常的微观粒子的动力学行为，从历史发展的进程来看，对布朗运动的研究开创了微观动力学的先河。

1785 年丹麦物理学家 Jan Ingenhousz 报告观察到了酒精表面的炭粉的闪烁现象。英国植物学家布朗（Robert Brown）在研究植物的微观结构与生命运动的关系时，用显微镜观察置放于液体之中大分子颗粒（例如把藤黄粉置放于液体中、将炭粉撒放在酒精液面）。观察结果发现，这些细小的颗粒在无外界作用的情况下，自由地在液体中行走，仿佛具有生命一样。遵循朴素的原子观，布朗以为找到了最基本的生命结构。随着观察范围的扩大，布朗发现不仅有机的小分子可以做这种无规的运动，而且无机的小颗粒也在做这种无规的运动。布朗总结了所有的观察结果，得出了所有悬浮于胶体中的大颗粒物质总是在做无规的运动的结论。布朗在 1828 年首次报告了热力学平衡的溶液中悬浮的大颗粒物质的无规运动存在的普遍性。如图 2-1 所示为 Jean Perrin 等人所观测到的悬浮颗粒运动的情况。图 2-1*a* 是所观察到的三个粒子在 30 秒的时间间隔时的悬浮颗粒运动的二维轨迹，每一个粒子跟踪了 50 个点。图 2-1*b* 是做无规运动的粒子的概率密度的空间分布。在空间位置 r，空间间隔 $(r, r+dr)$ 内，粒子数的分布遵从 $(2\pi\xi^2)^{-1}\times\exp[-r^2/(2\xi)^2]2\pi r dr$ 关

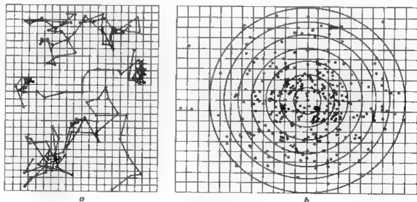


图 2-1 布朗运动粒子的运动轨道和在某时刻的粒子数密度分布

系，其中ξ为布朗粒子数。Erroneous、Kappler 等在 1931 年对这类观察进行了扩展和改进，将细小的反光颗粒（面积为 $1mm^2$的反射镜）悬挂在精细的石英纤维上（几厘米长，数微米粗细），置于稀薄气体之中，用显微镜观测这些反光的悬浮颗粒的振动情况（观察反射光束），进行了高精度的位移测量，得到无规运动粒子的位移方均值正比于 $k_B T$ 的结论，k_B是玻耳兹曼常数，T 是液体温度。所测量的位移-时间图如图2-2所示，图中纵坐标为位移，横坐标为时间。



图 2-2　布朗运动粒子的位移-时间图

1905 年爱因斯坦对这一类无规运动进行了研究，将它们称为布朗运动。后来，人们习惯性地沿用爱因斯坦的说法，将热力学平衡溶液中悬浮的大颗粒物质的运动称为布朗运动（Brownians Motion）。在布朗提出了观察报告后，有许多人试图揭示这种无规运动的物理机制，只有到了 1905 年，才由爱因斯坦给出了较为完美的解释。随着爱因斯坦对布朗运动解释的发展，创造性地建立起了微观粒子的无规运动的动力学与宏观规律之间的联系。对布朗运动现象的研究，开创了微观统计动力学的先河。迄今为止，布朗运动是研究微观无规运动的最佳模型。

2.1.2　爱因斯坦对布朗运动的解释

爱因斯坦在 1905 年的关于流体中分子热运动的论文里，用随机行走模型对处于平衡态的热流体中的布朗运动进行了描述。爱因斯坦关于布朗运动的模型是：巨大的布朗运动粒子受到溶液中大量的小分子的随机碰撞。虽然溶液的空间各向同性而导致了随机碰撞作用的长时间平均为零；但是这种随机碰撞存在空间局域的涨落，每一次局域的涨落将对应布朗运动粒子所受作用的空间各向同性的破坏，从而产生瞬间的定向的运动。随机碰撞的涨落的无规性，导致了布朗运动粒子无规运动。爱因斯坦关于布朗运动的理论基于以下三个假设：（1）由于布朗运动粒子浓度低，因此布朗运动粒子的运动之间相互独立，且布朗运动粒子是全同粒子，不可分辨；（2）布朗运动粒子的运动空间均匀，即各向同性，无外界作用（场或势）；（3）溶液分子对布朗运动粒子碰撞的每两次涨落之间，对应布朗运动粒子的一次位移r，每一次位移占用时间τ，涨落作用过程不占用时间（等价于刚性碰撞）。

假设N是整个系统的粒子数，$\Phi(r)$ 是粒子随位移的归一化几率密度分布函数（PDF），由于空间的各向同性，$\Phi(-r) = \Phi(+r)$。则产生位移 $\mathrm{d}r$ 的粒子数是 $\mathrm{d}n = N\Phi(r)\mathrm{d}r$ 。若t时刻粒子关于位置的 PDF 为$f(x,t)$，则$t+\tau$时刻粒子的 PDF 应为$f(x,t+\tau)$。$f(x,t+\tau)$ 是$f(x,t)$ 在τ时间间隔内，粒子经位移r后而形成的 PDF，所以：

$$f(x,t+\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x+r)\Phi(r)\mathrm{d}r \qquad (2\text{-}1)$$

上式中，$f(x+r)$ 取 t 时刻的值，$f(x+r)\Phi(r)$ 是粒子产生位移 r 而到达 x 处的 PDF。对于可观察量而言，布朗运动粒子产生的一次位移 r 和所用时间 τ 趋于零。因此，对任意的 x、t 可以用泰勒级数将 $f(x,t+\tau)$ 关于 τ 展开，取到一级近似：

$$f(x,t+\tau) = f(x,t) + \tau \cdot \frac{\partial f(x,t)}{\partial t} \tag{2-2}$$

亦可将 $x+r$ 处的 PDF 关于 r 在 x 处展开，取到二级近似：

$$f(x+r,t) = f(x,t) + r \cdot \frac{\partial f(x,t)}{\partial x} + r^2 \frac{\partial^2 f(x,t)}{2! \cdot \partial^2 x} \tag{2-3}$$

将式 2-2、式 2-3 代入式 2-1 中，我们能得到：

$$f(x,t) + \tau \cdot \frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ f(x,t) + r \cdot \frac{\partial f(x,t)}{\partial x} + r^2 \frac{\partial^2 f(x,t)}{2! \cdot \partial^2 x} \right\} \Phi(r) \mathrm{d}r \tag{2-4}$$

由于 $\Phi(r)$ 是空间对称的，$\Phi(-r) = \Phi(+r)$，且是归一化几率密度分布函数，所以：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(r) \mathrm{d}r = 1 \tag{2-5}$$

同时令：

$$D = \frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{r^2}{2} \Phi(r) \mathrm{d}r \tag{2-6}$$

则式 2-4 变形为：

$$\frac{\partial f(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial^2 x} = D \cdot \Delta f(x,t) \tag{2-7}$$

式 2-7 就是通常的扩散方程，D 为扩散系数。

对于给定的分布函数 $\Phi(r)$，若式 2-6 右边的积分项收敛，则式 2-7 明显地看出为定态的扩散方程，D 为扩散系数。此时式 2-7 有通解，形式为高斯分布函数：

$$f(x,t) = (4\pi Dt)^{-1/2} e^{\frac{x^2}{4Dt}} \tag{2-8}$$

由此得出结论，布朗运动作为一个随机过程，其 PDF 是高斯分布函数。实际上，爱因斯坦假设的一、二条满足了概率理论的中心极限定理的条件（大数定理），直接从中心极限定理便可得到式 2-8 的结论。对于布朗运动，由于溶液分子对悬浮粒子的碰撞间隔极小且有不确定性而难以测量，并且其一阶矩为零，因此我们不得不用运动粒子的空间位移的方均根值（MSD）来表征布朗运动粒子在一段时间内的空间移动情况。由式 2-8 可得一维的 MSD 为：

$$\sqrt{x^2} = \int_{\infty}^{+\infty} x^2 f(x,t) \mathrm{d}x = \sqrt{2Dt} \tag{2-9}$$

正是根据这一结论，Jean Perrin 等精确地测量了阿伏伽德罗常数，最终确定了物质的原子理论的地位。通常把式 2-9 称为爱因斯坦关系。

2.1.3 阿伏伽德罗常数的测量

由流体中的菲克（Fick）定律、斯托克斯（Stokes）定理，我们可以算出半径为 d 的

刚性小球悬浮于液体中的扩散系数为：

$$D = \frac{\mathrm{R}T}{N_{\mathrm{e}}} \cdot \frac{1}{6\pi \mathrm{k_B} d} \tag{2-10}$$

式中　R——普适常数；

T——温度；

N_{e}——阿伏伽德罗常数；

$\mathrm{k_B}$——玻耳兹曼常数。

将式 2-10 代入式 2-9，可得时间 t 内，布朗运动粒子的平均位移为：

$$\sqrt{\langle x^2 \rangle} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{\frac{\mathrm{R}T}{N_{\mathrm{e}}} \cdot \frac{1}{6\pi \mathrm{k_B} d} \cdot t} \tag{2-11}$$

由此式可以测量出原子的尺度或阿伏伽德罗常数。

正是根据爱因斯坦的这个关系表达式，Perrın 测量得到阿伏伽德罗常数为 7.05×10^{23}，从而奠定了原子理论的基础，并因此而获得 1926 年度诺贝尔奖。

爱因斯坦对布朗运动的成功解释，开创了微观统计动力学的先河。

2.1.4　用计算机模拟布朗粒子的运动

爱因斯坦关于布朗运动的模型实质上是一个马尔可夫过程。原则上，对于给定的位移分布 $\Phi(r)$ 和行走时间分布 $\varphi(\tau)$，就可以得出任意时刻布朗粒子在空间的密度分布函数（PDF）。

$\Phi(r)$ 采用高斯分布，$\varphi(\tau)$ 采用泊松分布，在 matlabe 系统中对布朗运动进行了计算机模拟，所得的位移方均随时间的变化与爱因斯坦关系相同。$< x^2 > \sim t$ 是线性关系。说明在一般的热力学扩散系统中，布朗粒子运动的位移步长分布和行走时间分布应该是高斯和泊松分布。

实际上，除了扩散以外，内摩擦、热扩散等许多的热力学现象之根本正是微观粒子的布朗运动。

如图 2-3 所示为爱因斯坦模型下布朗运动位移方均-时间计算机模拟，图 2-4 所示为布朗运动单粒子轨道计算机模拟。

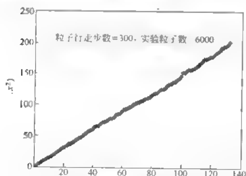


图 2-3　爱因斯坦模型下布朗运动粒子位移方均-时间计算机模拟

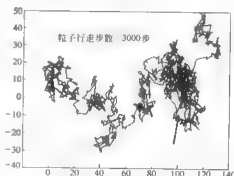


图 2-4　布朗运动单粒子轨道计算机模拟

2.2 布朗运动的动力学描述——朗之万方程

2.2.1 经典朗之万方程的建立

爱因斯坦从统计的角度成功地用布朗运动模型解释了扩散现象，但是并没有给出具体的动力学描述。朗之万在爱因斯坦的基础之上，提出了随机力假设，建立起了随机动力学方程——朗之万方程，这对统计动力学的发展起到了里程碑的作用。

处于介质（液体或气体）中的大颗粒物质和介质的分子构成了一个复杂系统，大颗粒物质不断地受到介质中的数量极大的小分子碰撞，碰撞频率极高。在空间各向同性的条件下，由等概率原理，在一段时间内这些高频、大数的碰撞冲击表现为均匀的作用，表现出空间的对称性。由于大颗粒物质（布朗粒子）的质量远大于介质分子的质量，因此，布朗粒子的运动速率远小于介质分子的运动速率。考虑布朗粒子以一定的速率运动，此时空间的对称性发生破缺，布朗粒子所受到的冲击作用将表现出非对称性。这种非对称性的冲击作用在宏观上呈现黏滞阻力。流体中的黏滞阻力对布朗粒子的影响可以用斯托克斯定理描述（为简单起见，使用一维空间的讨论，多维空间的行为可以直接推广）：

$$m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} \tag{2-12}$$

按照爱因斯坦的理论，由于布朗粒子所受到碰撞在空间和时间上分布的随机涨落，使得碰撞在某些时刻或某个空间局域上产生极大的非对称性破缺，形成强大的非对称性冲击力，导致了布朗粒子的随机运动。这种非对称的随机冲击力可以用一随机变量 $\xi(t)$ 来表示。综合以上两种情况，在非相对论情形，在刚性碰撞的模型下，流体中自由布朗粒子的某一时刻 t 的动力学特征可以用牛顿动力学方程加以描述：

$$m\ddot{x} = -\gamma\dot{x} + \xi(t) \tag{2-13}$$

这个关系首先由朗之万（P. Langevin）提出来，称之为经典朗之万方程。

对于平衡的热力学系统，在各向同性的空间中，相对于宏观测量时间而言，对同一个布朗粒子，刚性碰撞的冲击作用 $\xi(t)$ 的时间平均为零：

$$\langle\xi(t)\rangle = 0 \tag{2-14}$$

因为介质分子是全同的，不同时间的分子对布朗粒子的碰撞不可分，因此，碰撞事件的发生是彼此独立的，即不同时间的随机力之间的关联为：

$$\langle\xi(t)\xi(t')\rangle = 2D\delta(t-t') \tag{2-15}$$

2.2.2 经典朗之万方程的简单应用

从经典朗之万方程出发，可以得到热力学系统的一些简单的性质。对式 2-13 关于时间求统计平均，使用速度表象，可以得到：

$$\langle\ddot{x}\rangle = \langle\dot{v}(t)\rangle = -\mu\langle v(t)\rangle \tag{2-16}$$

$$\mu = \frac{\gamma}{m}$$

求解式 2-16 的一阶常微分方程可得：

$$\langle v(t)\rangle = \langle v(0)\rangle \exp(-\mu t) \tag{2-17}$$

式 2-17 中的 $\langle v(0)\rangle$ 为速度平均的初值。从初始时刻开始到时间 t，对一确定的粒子，其速度可由式 2-13 得到：

$$v(t) = v(0)e^{-\mu t} + \int_0^t e^{-\mu(t-t')}\xi(t')dt' \tag{2-18}$$

但不同时刻的速度关联，考虑式 2-15，可以得到：

$$\langle v(t_1)v(t_2)\rangle = v^2(0)\exp[-\mu(t_1+t_2)] + \frac{D}{2\mu}\{\exp[-\mu(t_2-t_1)] - \exp[-\mu(t_1+t_2)]\} \tag{2-19}$$

从式 2-19 可以看出，当系统经历的时间足够长时 t_1、$t_2\to\infty$，系统趋于平衡态，此时右边第一项趋于零，相关函数与布朗粒子的初值无关。因此处于平衡态的系统中的布朗粒子的分布与初值无关。

2.2.3 热力学噪声的简单介绍

由朗之万方程可知，决定布朗粒子的运动规律的核心因素正是随机作用力 $\xi(t)$。$\xi(t)$ 的性质特征由系统的性质特征所确定。研究清楚系统的 $\xi(t)$ 的性质，在很大程度上也就掌握了系统的布朗粒子的运动规律，从而掌握了系统的宏观性质。

由于 $\xi(t)$ 的不确定性，类似于通讯技术中的噪声，我们将 $\xi(t)$ 称为热力学噪声。热力学噪声根据其性质的不同，可分为白噪声、色噪声、乘性噪声等。

在式 2-15 中，不同时刻之间的噪声彼此无关联，称此种噪声为白噪声。将式 2-15 作傅里叶变换，得到噪声的傅里叶谱（亦称功率谱）：

$$\tilde{F}(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-2\pi i\omega t}\langle\xi(t)\xi(t')\rangle dt = 2D \tag{2-20}$$

显然，白噪声的傅里叶谱是常数，与频率无关。也可以说傅里叶谱与频率无关的噪声便是白噪声。如果白噪声满足高斯分布，则称为高斯白噪声。相应地，不同时刻的噪声彼此关联，此类噪声称为色噪声，色噪声的谱和频率有关。相关函数满足高斯分布的色噪声，称为高斯色噪声。

与随机变量无关的噪声称为加性噪声，此类噪声通常表现为平衡系统的内噪声，例如平衡系统中的朗之万力，其分布与随机的空间变量无关，其属于加性噪声。与随机变量有关的噪声称为乘性噪声，此类噪声通常为外部加给系统的噪声，诸如 $\xi(x,t) = g(x)\xi(t)$。

从式 2-19 可以得到噪声与平衡系统宏观量之间的简单关系。对于经典的热力学平衡系统，布朗粒子在空间的密度分布函数表示为麦克斯韦分布，粒子的能量服从能量均分定理。对于刚性、自由的一维运动球形粒子，其所具有的能量是平均平动能为：

$$\langle E\rangle = \frac{1}{2}m\langle v^2(t)\rangle = \frac{k_B T}{2} \tag{2-21}$$

在长时间近似下，对于马尔可夫过程，相对于宏观量而言 $t_1\sim t_2$，即 $t_1-t_2\sim 0$，$t_1+t_2\sim\infty$，因此式 2-19 近似为：

$$\langle v(t_1)v(t_2)\rangle \approx \langle v(t)v(t)\rangle = \langle v^2(t)\rangle \approx \frac{D}{2\mu} \tag{2-22}$$

所以有：

$$D = \mu\langle v^2(t)\rangle = 2\frac{\gamma}{m^2}k_BT \tag{2-23}$$

在三维情形，布朗粒子的自由度数为3，相应的扩散系数为：

$$D = \frac{6\gamma k_BT}{m^2} \tag{2-24}$$

这正是爱因斯坦在1905年所得到的结论。从式2-20，式2-21可知，扩散系数D联系了平衡系统的微观涨落与宏观参量之间的关系。孤立的平衡系统的热浴能量状态（T参量状态）对应了该系统的微观涨落。这正是爱因斯坦关系的物理实质所在。

2.3 昂斯坦—乌伦贝克过程（L. S. Onstein-G. E. Uhlenbeck）

2.3.1 乌伦贝克过程的形式解

对于典型的朗之万方程：

$$\dot{v}_i(t) + \sum_{j=1}^{N}\gamma_{ij}v_j(t) = q_{ij}\xi_i(t) \tag{2-25}$$

如果噪声ξ_i是高斯白噪声，q_{ij}与随机变量ξ_i无关，则式2-25所描述的过程称为昂斯坦—乌伦贝克过程。特别地，当$N=1$时，该方程退化为最简单的布朗运动的形式。当$\gamma_{ij}=0$时，对应维纳过程（Weiner Process）。以下用格林函数方法讨论方程式2-28的解。

考虑初始条件$v_i(0) = x_i$，则方程式2-28的解可以写成以下形式：

$$v_i^e(t) = G_{ij}(t)x_j \tag{2-26}$$

式中，$G_{ij}(t)$为格林函数，满足初始条件$G_{ij}(0) = \delta_{ij}$，此处引用了爱因斯坦求和指标。根据微分方程理论，格林函数满足系统的微分方程：

$$\dot{G}_{ij} + \gamma_{ik}G_{kj} = 0 \tag{2-27}$$

的解即为式2-25对应齐次方程的解。式2-27形式解用矩阵表示为：

$$G(t) = \exp(-\gamma t) = I - \gamma t + \frac{1}{2}\gamma^2t^2 \pm \cdots \tag{2-28}$$

式2-28中矩阵G、γ的矩阵元素由G_{ij}、γ_{ij}相应表示，I表示单位矩阵。

采用常数变易法可以求出式2-25满足初始条件$G_{ij}(0) = \delta_{ij}$的特解。令：

$$v_i^s(t) = G_{ij}(t)c_j(t) \tag{2-29}$$

由式2-25可得到：

$$G_{ij}(t)\dot{c}_j(t) = \xi_i(t) \tag{2-30}$$

定义格林函数的逆矩阵为$G^{-1}(t) = G(-t)$，则有：

$$G(t)G^{-1}(t') = G(t)G(t') = G(t-t') \tag{2-31}$$

由式 2-29 ~ 式 2-31 可以得到式 2-25 满足初始条件 $v_i^s(0) = 0$ 的特解：

$$v_i^s(t) = \int_0^t G_{ij}(t')\xi_j(t-t')\mathrm{d}t' \tag{2-32}$$

最终得到式 2-25 的通解的形式：

$$v_i(t) = v_i^g(t) + v_i^s(t) = G_{ij}(t)x_j + \int_0^t G_{ij}(t')\xi_j(t-t')\mathrm{d}t' \tag{2-33}$$

2.3.2 矩的计算

考虑高斯白噪声，由式 2-33 可以得到随机变量的一阶矩：

$$M_i(t) = \langle v_i(t)\rangle = G_{ij}x_j \tag{2-34}$$

$$\sigma_{ij}(t) = \sigma_{ji}(t) = \langle[v_i(t) - \langle v_i(t)\rangle][v_j(t) - \langle v_j(t)\rangle]\rangle$$

$$= \int_0^t G_{ik}(t')G_{jl}(t')q_{kl}\mathrm{d}t' \tag{2-35}$$

用格林函数的微分方程和式 2-35 可知 σ_{ij} 满足下列关系：

$$\dot{\sigma}_{ij} = -\gamma_{ik}\sigma_{kj} - \gamma_{jk}\sigma_{ki} + q_{ij} \tag{2-36}$$

在长时间情形下，如果矩阵元素 γ_{ij} 的特征值的实部大于 0，则格林函数 $G_{ij}(t)$ 变为 0，对应：

$$\sigma_{ij}(\infty) = \int_0^\infty G_{ik}(t)G_{jl}(t)q_{kl}\mathrm{d}t \tag{2-37}$$

而对于极短的时间 $t \geqslant 0$，用式 2-28 从式 2-34，式 2-35 得到：

$$M_i(t) = \langle v_i(t)\rangle = x_i - \gamma_{ij}x_jt + \frac{1}{2}\gamma_{ik}\gamma_{kj}x_jt^2 \tag{2-38}$$

$$\sigma_{ij}(t) = q_{ij}t - \frac{1}{2}\{\gamma_{ik}q_{kj} + \gamma_{jk}q_{ik}\}t^2 \pm \cdots \tag{2-39}$$

在较短的时间内，尽管矩阵元 q_{ij} 确定了随机变量的改变，然而一阶矩还是由 γ_{ij} 所确定。对于一维的扩散过程，$\langle[v(t) - \langle v(t)\rangle]^2\rangle$ 正比于时间，比例系数为扩散系数。

2.3.3 关联函数

两时间的速度关联函数可以写为：

$$K_{ij}(\tau,t) = \langle v_i(t+\tau)v_j(t)\rangle \tag{2-40}$$

取 t 时刻 $v_i(t)$ 为初值，则式 2-25 的通解可由式 2-33 给出：

$$v_i(t+\tau) = G_{ik}(\tau)v_k(\tau) + \int_t^{t+\tau} G_{ij}(t-t')\xi_j(t')\mathrm{d}t' \quad (\tau \geqslant 0) \tag{2-41}$$

将上式代入关联函数的表达式 2-40，取平均后所含的随机力项被去掉，于是得到 $\tau \geqslant 0$ 条件下的关联函数为：

$$K_{ij}(\tau,t) = G_{ik}(\tau)\langle v_k(t)v_j(t)\rangle = G_{ik}(\tau)K_{kj}(0,t) \tag{2-42}$$

式2-42称为衰减定理。衰减定理表明双时间的关联函数可以由无噪声方程的格林函数的单时间的矩阵乘积而得。

2.3.4 傅里叶变换解（Rice's 方法）

对乌伦贝克过程，将其微分方程式2-25实施傅里叶变换，用顶波浪符号表示其傅里叶谱后有：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}\dot{v}_j(t)dt = e^{-i\omega t}v_j(t)\Big|_{-\infty}^{+\infty} + i\omega\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t}v_j(t)dt$$

忽略时间在正、负无穷点的项（仅考虑有限时间内的情形），得到乌氏过程的傅里叶谱形式：

$$\tilde{v}_j(\omega) = (\gamma + i\omega I)_{jk}^{-1}\tilde{\xi}_k(\omega) \tag{2-43}$$

引入随机变量和随机力的谱密度矩阵：

$$\left.\begin{aligned}\langle \tilde{v}_j(\omega)\tilde{v}_k^*(\omega')\rangle &= \pi S_{jk}^{(v)}(\omega)\delta(\omega-\omega') \\ \langle \xi_j(\omega)\tilde{\xi}_k^*(\omega')\rangle &= \pi S_{jk}^{(\xi)}(\omega)\delta(\omega-\omega')\end{aligned}\right\} \tag{2-44}$$

式中，$S_{jk}^{(\xi)}(\omega) = 2q_{jk}$。谱密度矩阵由式2-43联系起来，最终得到随机变量的谱密度矩阵：

$$S_{jk}^{v}(\omega) = 2(\gamma + i\omega I)_{jr}^{-1}(\gamma - i\omega I)_{kt}^{-1}q_{rt} \tag{2-45}$$

根据Weiner-Khintchine定理，谱密度就是统计状态的关联矩阵的傅里叶变换。因此如果知道了关联函数矩阵，也就求解了密度矩阵，从而得到系统的相空间的密度分布函数。

2.4 非线性朗之万方程

在速度空间中，一维的广义朗之万方程具有如下形式：

$$\dot{v} = h(v,t) + g(v,t)\xi(t) \tag{2-46}$$

与式2-13比较，满足高斯分布的白噪声强度项$g(v)$与随机变量v有关，此类噪声称为乘性噪声，而强度项与随机变量无关（函数变为常数）的情形则称为加性噪声。乘性噪声和加性噪声的区别并不十分重要。因为只要对式2-46中的随机变量作一简单变换，乘性噪声即变成加性噪声。实际上对于时间独立的随机变量v，$g(v,t)$函数总可以分离变量。所以只要用分离后的$g(v)$变除式2-46，则与随机变量有关的乘性噪声变为与随机变量无关的加性噪声。

由于白噪声与时间无关联，因此噪声将以阶跃的形式变化。相应的随机变量的取值将出现困难，取阶跃的前值或是后值？这对于与空间坐标相关联的噪声分布尤为困难。实际上，物理上所涉及的噪声，往往是这些尖脉冲的迭加，这些迭加可以看成是有极短的时间关联的噪声近似。这可以归结为宽度趋于零的δ函数（白噪声演化为色噪声）。此种情形（平均）将导致伪漂移。

作为简单的例子，伪漂移可表示为：

$$\dot{v}(t) = av\xi(t) \tag{2-47}$$

式中，a 为常数，其形式解为：

$$v(t) = x\exp\{a\int_0^t \xi(\tau)\mathrm{d}\tau\} \tag{2-48}$$

此处，$x = v(0)$ 对应 $t = 0$ 时刻的随机变量的取值。设 $\varepsilon(t)$ 表示稳定过程的高斯白噪声将式 2-48 的平均进行幂级数展开：

$$\langle \exp\{a\int_0^t \varepsilon(\tau)\mathrm{d}\tau\}\rangle = 1 + a\int_0^t \varepsilon(\tau_1)\mathrm{d}\tau_1 + \frac{1}{2!}a^2\int_0^t\int_0^t \langle\varepsilon(\tau_1)\varepsilon(\tau_2)\rangle \mathrm{d}\tau_2\mathrm{d}\tau_1 + \cdots$$

$$+ \frac{a^{2n}}{(2n)!}\int_0^t\cdots\int_0^t \langle\varepsilon(t_1)\cdots\varepsilon(t_{2n})\rangle \mathrm{d}t_1\cdots dt_{2n} + \cdots$$

实际上为极短时间间隔的 δ 函数，由许多的阶跃组合而成，形成极短时间关联的色噪声：

$$\langle\varepsilon(t_1)\varepsilon(t_2)\rangle = \Phi(t_1 - t_2);\quad \langle\varepsilon(t_1)\cdots\varepsilon(t_{2n-1})\rangle = 0$$

$$\langle\varepsilon(t_1)\cdots\varepsilon(t_{2n})\rangle = \sum_{P_d}\Phi(t_{i_1} - t_{i_2})\Phi(t_{i_3} - t_{i_4})\cdots\Phi(t_{i_{2n-1}} - t_{i_{2n}})$$

因此幂级数求和后可得：

$$\langle\exp\{a\int_0^t \varepsilon(\tau)\mathrm{d}\tau\}\rangle = \exp\left\{\frac{1}{2!}a^2\int_0^t\int_0^t \langle\varepsilon(\tau_1)\varepsilon(\tau_2)\rangle \mathrm{d}\tau_2\mathrm{d}\tau_1\right\} \tag{2-49}$$

对于非高斯过程，式 2-48 右边指数项展开为幂级数形式。考虑 δ 关联的随机力：$\langle\xi(t_1)\xi(t_2)\rangle = 2\delta(t_2 - t_1)$，上式的二重积分可写为：

$$\int_0^t\int_0^t \langle\varepsilon(\tau_1)\varepsilon(\tau_2)\rangle \mathrm{d}\tau_2\mathrm{d}\tau_1 = 2t$$

最终得到：

$$\langle v(t)\rangle = x\exp\{a^2t\} \tag{2-50}$$

显然有：

$$\langle\dot{v}(t)\rangle = a^2\langle v(t)\rangle \tag{2-51}$$

满足初始条件：$x = v(0)$。虽然 a 是实数（无论正、负），随机变量的平均值将随 a 纯虚的指数增长，或表现为振荡。

对于小时间（短波近似），随机力将导致漂移：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle v(t)\rangle\Big|_{t=0} = a^2x$$

称此漂移为伪漂移或噪声诱导漂移。

2.5 朗之万方程的数值解

随着计算机技术的普及和发展，使得广泛研究线性和非线性随机微分方程的数值解成

为可能，并因此而形成了研究统计动力学的一个新的领域（分子动力学的数值方法）。数值方法的基本思想是将求解微分方程的边界条件积分退化为求和，然后用计算机进行数值求和运算。求和的近似精度取决于时间的间隔选取。

考虑一维的朗之万方程式2-13。当介质为过阻力条件时，惯性项作用可以忽略。在稳定情形，黏滞系数为常数，热浴噪声为高斯白噪声。这些导致了最简化的朗之万方程（无量纲标度）：

$$\dot{x}(t) = \xi(t) \tag{2-52}$$

不失一般性，对任意的第 n 个粒子，选取随机变量初位置为 $x_n(0) = x_{n0}$。在 $0 \sim T$ 时间内，将时间间隔等间隔划分为 M 等份，每一份长短为 $\tau = T/M$。则对于马尔可夫过程，在T时刻的位置坐标为：

$$x_n(T) = \int_0^T \xi_n(t)\mathrm{d}t \approx \sum_{i=1}^{M} \xi_m(i\tau)\tau \tag{2-53}$$

上式中的噪声由确定分布经计算机产生。则对于 N 个粒子所构成的系统，随机变量的1、2阶原点矩分别为（采用爱因斯坦求和符号）：

$$\langle x \rangle = \frac{1}{N}\sum_{n=1}^{N}\sum_{i=1}^{M}\xi_{ni}(i\tau)\tau = \frac{1}{M}\xi_{ni}(\tau_i)\tau$$

$$\langle x^2 \rangle = \frac{1}{N}\xi_{ni}^2(i\tau)\tau^2 \tag{2-54}$$

式2-57可由一般的计算机系统数值计算。

对一般情形，黏滞阻力与随机变量有关，噪声变为分布与随机变量有关的乘性噪声。即使无外部扰动，朗之万方程也是复杂的非线性方程。此种情形可以采用 Kramers-Moyal 展开。为此，将速度空间的朗之万方程写成积分形式：

$$x(t+\tau) - x(t) = \delta x = \int_t^{t+\tau} \{h(x(t'),t') + g(x(t'),t')\xi(t')\mathrm{d}t'\} \tag{2-55}$$

注意此处的 τ 值是小量，可将 h、g 函数在 $x(t) = x$ 点展开为幂级数：

$$\begin{aligned} h(x(t'),t') &= h(x,t') + h_x'(x,t')[x(t') - x] + \cdots \\ g(x(t'),t') &= g(x,t') + g_x'(x,t')[x(t') - x] + \cdots \end{aligned} \tag{2-56}$$

将上式代入积分方程式2-55，两边关于时间取平均，得到：

$$\begin{aligned} \langle x(t+\tau) - x \rangle = &\int_t^{t+\tau} h(x,t'\mathrm{d}t' + \int_t^{t+\tau}\int_t^{t} h'(x,t')h(x,t'')\mathrm{d}t''\mathrm{d}t' + \cdots \\ &+ \int_t^{t'} g'(x,t')g(x,t')\mathrm{d}t' + \cdots \end{aligned} \tag{2-57}$$

在时间间隔 τ 足够小时，得到矩的关于时间导数表达式：

$$\left.\begin{aligned} D^{(1)}(x,t) &= h(x,t) + \frac{\partial g}{\partial x}(x,t)g(x,t) \\ D^{(2)}(x,t) &= g^2(x,t) \\ D^{(n)}(x,t) &= 0; \quad n \geqslant 3 \end{aligned}\right\} \tag{2-58}$$

$(n+1)\tau$ 时刻的随机变量可计算为（马尔可夫过程）：

$$x((n+1)\tau) = x(n\tau) + D^{(1)}(x(n\tau), n\tau)\tau + \sqrt{D^{(2)}(x(n\tau), n\tau)}\, w_n \tag{2-59}$$

式中，w_n 为独立的高斯随机变量，满足 $\langle w_n \rangle = 0, \langle w_n w_n' \rangle = 2\delta_{nn}'$，可由计算机直接产生。由式 2-59 可以算出一步行程的随机变量，其误差等于 $1/\delta^2$。

3　福克—普朗克方程

朗之万方程描述了平衡系统中粒子动力学轨道的统计性质。但是，无论是线性的或是非线性的朗之万方程，尤其是非线性方程，其解相当困难。系统分布函数的微分方程最先由 A. D. Fokker（1914 年）和 M. Planck（1917 年）导出，因此称为 Fokker-Planck 方程。福克—普朗克方程从系统的分布函数和密度函数的演变出发，描述了系统的统计动力学规律。

3.1　福克—普朗克方程的导出

本节分别从朗之万方程、主方程得到系统的福克—普朗克方程。

3.1.1　克莱默斯—莫依尔展式

为简便考虑一维问题。从时刻 t 到 $t+\tau$ 时刻的概率密度跃迁为：

$$W(x,t+\tau) = \int P(x,t+\tau|x',t)W(x',t)\mathrm{d}x' \tag{3-1}$$

上式中 P 为时间间隔 τ 内粒子从 x' 跳动到 x 的概率。在跃迁概率 P 确定后，随机变量的各阶矩可以表示为：

$$M_n(x',t,\tau) = \langle[\xi(t+\tau)-\xi(t)]^n\rangle|_{\xi(t)=x'} = \int(x-x')^n P(x,t+\tau|x',t)\mathrm{d}x \tag{3-2}$$

则概率跃迁的特征函数可以表示为：

$$C(k,x',t,\tau) = \int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{ik(x-x')}P(x,t+\tau|x',t)\mathrm{d}x = 1+\sum_{n=1}^{\infty}(ik)^n\frac{M_n(x',t,\tau)}{n!} \tag{3-3}$$

上式中的第二个等式使用了指数函数的泰勒展式。从式 3-3 可知跃迁概率函数 $P(x,t+\tau\ x',t)$ 是特征函数的 $C(k,x',t,\tau)$ 的傅里叶逆变换：

$$P(x,t+\tau|x',t) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{e}^{-ik(x-x')}C(k,x',t,\tau)\mathrm{d}k \tag{3-4}$$

因为 $n\geqslant0$，考虑 δ 函数的性质最终得到概率跃迁函数的表达式：

$$P(x,t+\tau|x',t) = \left\{1+\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n M_n(x,t,\tau)\right\}\delta(x-x') \tag{3-5}$$

将式 3-5 代入式 3-1，考虑 τ 很小，由微分的性质得：

$$W(x,t+\tau)-W(x,t) = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\left\{\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n M_n(x,t,\tau)\right\}W(x,t) = \frac{\partial W(x,t)}{\partial t}\tau+O(\tau^2) \tag{3-6}$$

上式等式右边第二项为二阶以上高阶无穷小量。假设矩 M_n 可以关于 τ 展为泰勒级数。考虑到 $\tau=0$ 时传输概率为初值 $P(x,t|x',t)=\delta(x-x')$，则展式得0级项必为0，因此展式中的幂次 $n\geqslant1$，略去二阶以上无穷小项有：

$$\frac{M_n(x,t,\tau)}{n!}=D^{(n)}(x,t)\tau+O(\tau^2) \tag{3-7}$$

将式3-7代入式3-6，得到克莱默斯 -莫依尔展式：

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t}=\sum_{n=1}^{\infty}\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n D^{(n)}W(x,t)=L_{KM}W \tag{3-8}$$

上式中，$D^{(n)}$ 为幂级数的展开系数，称为克莱默斯 -莫依尔展开系数。考虑粒子从 x' 跃迁到 x，得到的表达式以 x 为变量，得到的方程称为克莱默斯—莫依尔向前方程，算符为 L_{KM}^{+}；而当逆向跃迁时，得到的方程将以 x' 为自变量，称为克莱默斯—莫依尔向后方程，算符记为 L_{KM}^{-}。

将克莱默斯　莫依尔展式在二阶以上项略去，则得到形式的福克—普朗克方程：

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t}=\sum_{n=1}^{2}\left(-\frac{\partial}{\partial x}\right)^n D^{(n)}(x,t)W(x,t)=L_{FP}W \tag{3-9}$$

3.1.2 从朗之万方程推导福克—普朗克方程

从随机变量轨道所遵循的朗之万方程出发，求出各阶跃迁矩，最后得到福克—普朗克方程。考虑时间间隔 τ 极小且过阻尼情形的一维积分形式的朗之万方程：

$$x(t+\tau)-x(t)=\int_t^{t+\tau}\{f[x(t'),t']+g[x(t'),t']\xi(t')\}\mathrm{d}t' \tag{3-10}$$

如果阻尼函数 f、噪声幅度函数 g 可在随机变量 $x(t)$ 的邻域展为幂级数（这需要这些函数在该邻域内解析或连续可导），朗之万方程式3-10可变形为：

$$\begin{aligned}x(t+\tau)-x(t)=&\int_t^{t+\tau}f(x,t')\mathrm{d}t'+\int_t^{t+\tau}f'(x,t')\int_t^{t+\tau}g(x,t'')\mathrm{d}t''\mathrm{d}t'+\\&\int_t^{t+\tau}f'(x,t')\int_t^{t}g(x,t'')\xi(t'')\mathrm{d}t''\mathrm{d}t'+\cdots+\int_t^{t+\tau}g(x,t')\xi(t')\mathrm{d}t'+\cdots\end{aligned} \tag{3-11}$$

考虑噪声 $\xi(t)$ 为高斯白噪声，其关于时间的关联为0。最后得到各阶矩为：

$$\left.\begin{aligned}&M_1(x,t,\tau)=\langle x(t+\tau)-x(t)\rangle=\{f(x,t)+Dg'(x,t)g(x,t)\}\tau+O(\tau^2)\\&M_2(x,t,\tau)=\langle[x(t+\tau)-x]^2\rangle=2Dg^2(x,t)\tau+O(\tau^2)\\&M_n(x,t,\tau)=\langle[x(t+\tau)-x]^n\rangle\leqslant0\end{aligned}\right\} \tag{3-12}$$

将式3-12代入式3-7和式3-8，相当于对克莱默斯—莫依尔展式只取到线性项，我们得到福克 -普朗克方程的具体形式：

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\{f(x,t)+Dg(x,t)g'(x,t)\}W(x,t)+D\frac{\partial^2}{\partial t^2}\{g^2(x,t)W(x,t)\} \tag{3-13}$$

3.1.3 从主方程导出福克—普朗克方程

3.1.3.1 主方程的导出

根据马尔可夫过程的定义，系统的联合概率密度（不同时刻处于不同位置的概率分布）可以表示为：

$$P(x_1,t_1,x_2,t_2,x_3,t_3) = P(x_1,t_1)P(x_1,t_1|x_2,t_2)P(x_2,t_2|x_3,t_3) \tag{3-14}$$

概率函数中的分隔号前为条件概率的条件。要考虑所有的中间过程，则上式必须两边对 x_2求积分，有：

$$P(x_1,t_1,x_3,t_3) = P(x_1,t_1)\int P(x_1,t_1|x_2,t_2)P(x_2,t_2|x_3,t_3)\mathrm{d}x_2 \tag{3-15}$$

由联合概率的性质：

$$P(x_1,t_1|x_2,t_2) = \frac{P(x_1,t_1,x_2,t_2)}{P(x_1,t_1)}$$

则有：

$$P(x_1,t_1|x_2,t_2) = \int P(x_1,t_1|x_2,t_2)P(x_2,t_2|x_3,t_3)\mathrm{d}x_2 \tag{3-16}$$

通常称式3-16为查普曼-科尔莫哥洛夫（Chapman-Kolmogorov）方程。查普曼-科尔莫哥洛夫方程是所有马尔可夫过程所遵循的关系。

对式3-15关于 x_1积分，并考虑联合概率的性质，可得：

$$\begin{aligned} P(x_3,t_3) &= \iint P(x_1,t_1)P(x_1,t_1|x_2,t_2)P(x_2,t_2|x_3,t_3)\mathrm{d}x_2\mathrm{d}x_1 \\ &= \int P(x_2,t_2)P(x_2,t_2|x_3,t_3)\mathrm{d}x_2 \end{aligned} \tag{3-17}$$

将式3-17对时间做平移，即得：

$$P(x_2,t_2) = \int P(x_1,t_1)P(x_1,t_1|x_2,t_2)\mathrm{d}x_1 \tag{3-18}$$

可将时间写为 $t_1=t$，$t_2=t+\tau$。式3-18变形为：

$$P(x_2,t+\tau) = \int P(x_1,t_i)P(x_1,t|x_2,t+\tau)\mathrm{d}x_1 \tag{3-19}$$

对于小时间间隔τ，将式3-19中积分号中的条件概率项关于τ展为泰勒级数，略去二阶以上的高阶无穷小量。根据导数的定义和归一化条件及初始时刻粒子具有确切的位置：

$$\int P(x_1,t|x,t+\tau)\mathrm{d}x = 1; \quad P(x_1,t|x_2,t) = \delta(x_2-x_1) \tag{3-20}$$

并定义单位时间的条件概率：

$$W(x_1|x_2) = \lim_{\tau\to 0}\frac{P(x_1,t|x_2,t+\tau)}{\tau} \tag{3-21}$$

则从式3-19～式3-21可得 $t+\tau$时刻的概率密度分布为：

$$P(x_2,t+\tau) = P(x_2,t) + \tau\int\{P(x_1,t)W(x_1|x_2) - P(x_2,t)W(x_2|x_1)\}\mathrm{d}x_1 \tag{3-22}$$

对于小τ，根据导数的定义，即得：

$$\frac{\mathrm{d}P(x,t)}{\mathrm{d}t} = \int \{ W(x'|x)P(x',t) - W(x|x')P(x,t) \} \mathrm{d}x' \tag{3-23}$$

式3-23即主方程（Master Eqation），表征了空间某点x处的概率密度随时间的变化率，等于单位时间内流入该点的几率流减去单位时间内由该点流出的几率流。

3.1.3.2　*从主方程导出福克—普朗克方程*

设X是一个连续的随机变量，y是一个连续的随机小量，将主方程式3-23左边第一项的随机变量变换为：$x' = X - y$，相应地第二项的随机变量变换为$x' = X + y$，并定义函数$T = (X,y) = W(X|X+y)$，则主方程的形式变为：

$$\frac{\mathrm{d}P(X,t)}{\mathrm{d}t} = \int \{ T(X-y,y)P(X-y,t) - T(X,y)P(X) \} \mathrm{d}y \tag{3-24}$$

将式3-24右边第一项展为关于y的幂级数，即得克莱默斯—莫依尔展式：

$$\frac{\partial P(X)}{\partial t} = \int \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-y)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial X^n} \{ T(X,y)P(X) \} \mathrm{d}y = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-y)^n}{n!} \frac{\partial^n}{\partial X^n} \{ a_n(X)P(X) \} \tag{3-25}$$

如果式3-25的求和式只取到二阶项，即得福克—普朗克方程的形式，为式3-9。

3.2　福克—普朗克方程解的基本形式

3.2.1　线性和稳定情形下的几率流

在二阶截断后（略去二阶以上小量/二阶以上的矩），克莱默斯—莫依尔方程变成了福克—普朗克方程。实际上，对于非线性的朗之万方程，漂移系数$D^{(1)}$和扩散系数$D^{(2)}$分别由一、二阶的克莱默斯—莫依尔展开系数所定义。此时空间的概率分布随时间的变化率由福克—普朗克方程所确定：

$$\left.\begin{aligned} \dot{W}(x,t) &= L_{FP}W(x,t) \\ L_{FP} &= -\frac{\partial}{\partial x}D^{(1)}(x,t) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}D^{(2)}(x,t) \end{aligned}\right\} \tag{3-26}$$

定义：

$$S(x,t) = \left\{ D^{(1)}(x,t) - \frac{\partial^1}{\partial x^1}D^{(2)}(x,t) \right\} W(x,t) \tag{3-27}$$

则福克—普朗克方程变形为：

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial S(x,t)}{\partial x} = 0 \tag{3-28}$$

因为随机变量x是连续的，所以式3-28是一连续性方程，对应的函数$S(x,t)$应理解为几率流。在封闭系统中或在自然边界条件下，连续线性方程所描述的概率密度函数应是归一化的：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(x,t)\mathrm{d}x = 1 \tag{3-29}$$

在定态或稳定过程中，几率流应该是常数，而在自然边界条件下，概率流必须为0。通过给定的边界条件，由福克—普朗克方程可以计算出概率密度分布函数。考虑线性朗之万方程所描述的稳定过程，此时的黏滞阻尼系数、扩散系数均为常数，即 $D^{(1)} = -\gamma v$，$D^{(2)} = \gamma k_B T/m$，则从几率流的定义式3-27得到速度空间的几率流表达式（因为 x 为任意的随机变量表示）：

$$S = \left(-\gamma v - \frac{\gamma k_B T}{m}\frac{\partial}{\partial v}\right)W(v,t) = 0 \tag{3-30}$$

在自然边界条件下求解一阶的线性微分方程，可以简捷地得到此线性系统的密度分布函数在速度空间的解的表达式为麦克斯韦分布函数：

$$W(v) = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}}\exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \tag{3-31}$$

3.2.2 短时间隔的跃迁密度函数

通过福克—普朗克算符推导小时间间隔的跃迁密度函数的另一种表达形式。对于概率密度跃迁函数，在短时间隔条件下，福克—普朗克公式中漂移项的 x 代换为 x'，式3-5变形为：

$$P(x,t+\tau|x',t) = \left\{1 - \left(\frac{\partial}{\partial x}D^{(1)}(x',t) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}D^{(2)}(x',t)\right)\tau\right\}\delta(x-x') \tag{3-32}$$

对于小τ，上式等价于自变量为τ的指数函数的幂级数的线性项截断，因此上式可以写为：

$$P(x,t+\tau|x',t) = \left[\exp\left\{\left(-\frac{\partial}{\partial x}D^{(1)}(x',t) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}D^{(2)}(x',t)\right)\tau\right\}\right]\delta(x-x') \tag{3-33}$$

考虑 δ 函数的傅里叶变换，式3-33则可写为：

$$P(x,t+\tau|x',t) = \left[\exp\left\{1 - \left(\frac{\partial}{\partial x}D^{(1)}(x',t) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}D^{(2)}(x',t)\right)\tau\right\}\right]\frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{i\omega(x-x')}d\omega$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi D^{(2)}(x',t)\tau}}\exp\left\{\frac{[x - x' - D^{(1)}(x',t)\tau]^2}{4D^{(2)}(x',t)\tau}\right\} \tag{3-34}$$

由于式3-34中的漂移系数和扩散系数显含 x、t，因此上式不仅对小 τ 有效，而且对所有的 $\tau > 0$ 均有效。由式3-34得到了 n 阶相关矩：

$$M_n(x',t,\tau) = \int (x-x')^n P(x,t+\tau|x',t)dx \tag{3-35}$$

利用傅里叶变换的性质：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^n \exp[-(x-\beta)^2]dx = (2i)^{-n}\sqrt{\pi}H_n(i\beta)$$

此处 $H_n(x)$ 为厄密多项式($H_0 = 1, H_1 = 2x, H_2 = 4x^2 - 2\cdots$)，将式3-34代入式3-35，得到对应相关矩的表达式：

$$M_n(x',t,\tau) = [-i\sqrt{D^{(2)}(x',t)\tau}]^n H_n\left(\frac{1}{2}iD^{(1)}(x',t)\sqrt{\frac{\tau}{D^{(2)}(x',t)}}\right) \tag{3-36}$$

将 n 阶矩关于短时 τ 进行泰勒展开，取到线性项，得到 $(M_0 = 1)$，对于 M_1：

$$\lim_{\tau\to 0}\frac{1}{\tau}\frac{M_n(x',t,\tau)}{n!} = \begin{cases} D^{(1)}(x',t) & n = 1 \\ D^{(2)}(x',t) & n = 2 \\ 0 & n \geqslant 3 \end{cases} \tag{3-37}$$

对已知的相关矩的形式，如式 3-37，即得到式 3-34 所描述的几率密度跃迁函数：

$$P(x,t+\tau|x',t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D^{(2)}(x,t)\tau}}\exp\left\{-\left(\frac{\partial}{\partial x}D^{(1)}(x',t) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}D^{(2)}(x',t)\right)\tau - \frac{\left[x - x' - \left(D^{(1)}(x',t) - 2\frac{\partial D^{(2)}(x,t)}{\partial x}\right)\tau\right]^2}{4D^{(2)}(x',t)\tau}\right\} \tag{3-38}$$

3.2.3 路径积分求解几率密度分布函数

从概率的初始条件出发，根据查普曼—科尔莫哥洛夫方程，应用路径积分方法求出概率密度函数。把时间段 $t-t_0$ 分成 N 个微小等间隔段，每个段的长度为 $\tau = (t-t_0)/N$。则我们将任意的 t_n 时刻表示为 $t_n = t_0 + n\tau$，$t = t_0 + Nt$。如果初始的跃迁概率密度分布为 $W(x_0,t_0)$，由条件概率的知识，考虑马尔可夫过程，得到 t 时刻的概率密度分布为：

$$W(x,t) = \int\cdots\int P(x,t|x_{N-1},t_{N-1})P(x_{N-1},t_{N-1}|x_{N-2},t_{N-2})\cdots P(x_1,t_1|x_0,t_0)W(x_0,t_0)\mathrm{d}x_0\mathrm{d}x_1\cdots\mathrm{d}x_{N-1} \tag{3-39}$$

当 N 趋于无穷大时，时间间隔趋于 0，则可将每个小时间间隔的跃迁概率式 3-34 代入式 3-39 得：

$$W(x,t) = \lim_{N\to\infty}\int\cdots\int\prod_{i=0}^{N-1}\frac{1}{2\sqrt{\pi D^{(2)}(x_i,t_i)\tau}}\times\left[\exp\left\{-\sum_{i=0}^{N-1}\frac{[x_{i+1} - x_i - (D^{(1)}(x_i,t_i)\tau)]^2}{4D^{(2)}(x_i,t_i)\tau}\right\}\right]W(x_0,t_0)\mathrm{d}x_i\cdots \tag{3-40}$$

上式称为自由布朗粒子的传播子。对于非负的初始分布，由于式 3-40 中的各项为正，因此分布函数是非负的。

下面讨论路径积分的一个具体应用：广义的昂萨格—马赫卢普（Onsager-Machlup）函数。对于过阻尼的情形，则朗之万方程中的惯性项可忽略，（因为加速度趋于零）短时间的位移可以表示为：

$$x_{i+1} - x_i = \dot{x}(t_i)\tau \tag{3-41}$$

将式 3-41 代入路径积分的表达式 3-40，当 N 趋于无穷大时，求和运算变为积分运算：

$$\sum_{i=0}^{N} \frac{|\dot{x}(t_i) - D^{(1)}(x_i,t_i)|^2}{4D^{(2)}(x_i,t_i)}\tau = \int_{t_0}^{t} \frac{|\dot{x}(t') - D^{(1)}(x(t'),t')|^2}{4D^{(2)}(x(t'),t')}\tau\, dt' \tag{3-42}$$

式3-42中的右边积分号内的项称为昂萨格 马楔卢普函数。将式3-42代入式3-40，很容易看出，对于扩散系数很小的情况，要保证密度函数有界，在空间有扩散且又有分布，则指数项中的分子必趋于0，即：

$$\dot{x}(t) = D^{(1)}(x,t) \tag{3-43}$$

这正是黏滞阻尼所导致的经典轨迹，为斯托克斯公式所描述。

3.3 多变量的福克–普朗克方程

考察 N 个随机变量序列：$\{x\} = x_1, x_2, \cdots, x_n$，对于马尔可夫过程，将单变量在 $t+\tau$ 时刻的密度分布函数推广为：

$$W(\{x\}, t+\tau) = \int P(\{x\}, t+\tau | \{x'\}, t) W(\{x'\}, t) d^N x_i \tag{3-44}$$

积分元 dx 的上标 N 表示随机变量空间的维数，相应的积分变化为多重积分。N 变量的 δ 函数表示为：

$$\delta(\{x\}) = \delta(x_1)\delta(x_2)\cdots\delta(x_N) \tag{3-45}$$

在多变量函数中，采用重复拉丁符号表示求和便于书写符号。对于多变量的密度跃迁函数，采用重复拉丁符号表述方式可以表述为：

$$P(\{y\} - \{x\}) = \int \delta(\{y\} - \{x\}) P(\{y\}, t+\tau | \{x'\}, t) d^N y \tag{3-46}$$

δ 函数的泰勒展式采用重复拉丁符号表示，可以表示为：

$$\begin{aligned}
\delta(\{y\} - \{x\}) &= \delta(\{x\} - \{y\}) = \delta(\{x'\} - \{x\} + \{y\} - \{x'\}) \\
&= \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{v!}(y_{j1} - x'_{j1})(y_{j2} - x'_{j2})\cdots(y_{jv} - x_{jv}) \frac{\partial^v}{\partial x'_{j1}\partial x'_{j2}\cdots\partial x'_{jv}}\delta(\{x'\} - \{x\}) \\
&= \sum_{v=0}^{\infty} \frac{1}{v!} \frac{(-\partial)^v}{\partial x_{j1}\partial x_{j2}\cdots\partial x_{jv}}(y_{j1} - x'_{j1})(y_{j2} - x'_{j2})\cdots(y_{jv} - x'_{jv})\delta(\{x'\} - \{x\})
\end{aligned} \tag{3-47}$$

将式3-47代入式3-46得到：

$$P(\{x\}, t+\tau | \{x'\}, t) = \left\{1 + \sum_{v=1}^{\infty} \frac{1}{v!} \frac{\partial^v}{\partial x'_{j1}\partial x'_{j2}\cdots\partial x'_{jv}} M^{(v)}_{j1,j2,\cdots,jv}(\{x\}, t, \tau)\right\}\delta(\{x\} - \{x'\}) \tag{3-48}$$

上式中的第 v 阶矩定义为：

$$M^{(v)}_{j1,j2,\cdots,jv}(\{x\}, t, \tau) = \int (y_{j1} - x_{j1})(y_{j2} - x_{j2})\cdots(y_{jv} - x_{jv}) P(\{y\}, t+\tau | \{x'\}, t) d^N y \tag{3-49}$$

将式3-49的 v 阶矩关于小 τ 作幂级数展开得：

$$M^{(v)}_{j_1,j_2,\cdots j_v}\frac{(\{x\},t,\tau)}{v!}=D^{(v)}_{j_1,j_2,\cdots j_v}(\{x\},t)\tau+O(\tau^2) \tag{3-50}$$

将式 3-48，式 3-50 代入式 3-44，得到在τ趋于 0 时的克莱默斯—莫依尔展式：

$$\frac{\partial W(\{x\},t)}{\partial t}=\sum_{v=1}^{\infty}\frac{(-\partial)^v}{\partial x_{j_1}\partial x_{j_2}\cdots\partial x_{j_v}}D^{(v)}_{j_1,j_2,\cdots j_v}(\{x\},t)W(\{x\},t) \tag{3-51}$$

式 3-51 在初始条件为：

$$W(\{x\},t)=P(\{x\},t'|\{x'\},t')=\delta(\{x\}-\{x'\}) \tag{3-52}$$

的解即跃迁概率密度函数 P。相应地，跃迁概率密度的向前方程可以写为：

$$\frac{\partial P(\{x\},t|\{x'\},t')}{\partial t}=\sum_{v=1}^{\infty}\frac{(-\partial)^v}{\partial x_{j_1}\partial x_{j_2}\cdots\partial x_{j_v}}D^{(v)}_{j_1,j_2,\cdots j_v}(\{x\},t)P(\{x\},t|\{x'\},t')$$

$$=L_{KM}(\{x\},t)P(\{x\},t|\{x'\},t') \tag{3-53}$$

相应的，对于初始条件：

$$W(\{x\},t)=P(\{x'\},t'|\{x\},t')=\delta(\{x\}-\{x'\}) \tag{3-54}$$

向后跃迁概率密度方程的形式则为：

$$\frac{\partial P(\{x\},t|\{x'\},t')}{\partial t}=\sum_{v=1}^{\infty}\frac{(\partial)^v}{\partial x_{j_1}\partial x_{j_2}\cdots\partial x_{j_v}}D^{(v)}_{j_1,j_2,\cdots j_v}(\{x\},t)P(\{x\},t|\{x'\},t')$$

$$=-L^{+}_{KM}(\{x\},t)P(\{x\},t|\{x'\},t') \tag{3-55}$$

将跃迁概率密度方程在二阶截断（舍去二阶以上项），即得向前和向后的福克—普朗克或科尔莫哥洛夫方程。向前跃迁的福克—普朗克方程为：

$$\frac{\partial P(\{x\},t|\{x'\},t')}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x_i}D_i(\{x\},t)+\frac{\partial^2}{\partial x_i\partial x_j}D_{ij}(\{x\},t)P(\{x\},t|\{x'\},t')$$

$$=L^{+}_{FP}(\{x\},t)P(\{x\},t|\{x'\},t') \tag{3-56}$$

而向后福克—普朗克方程则为：

$$\frac{\partial P(\{x'\},t|\{x\},t')}{\partial t}=\frac{\partial}{\partial x_i}D_i(\{x'\},t)+\frac{\partial^2}{\partial x_i\partial x_j}D_{ij}(\{x'\},t)P(\{x'\},t|\{x\},t')$$

$$=-L^{+}_{FP}(\{x'\},t)P(\{x\},t|\{x'\},t') \tag{3-57}$$

将概率密度函数 $W(\{x\},t)$ 乘以向前或向后的福克—普朗克方程，即得到关于概率密度函数的福克—普朗克方程：

$$\frac{\partial W(\{x\},t)}{\partial t}=L_{FP}W(\{x\},t) \tag{3-58}$$

注意，在算符 L_{FP}中，将克氏系数的上标略去，相应的一、二阶系数的区别则有下标表示。

通过求解向前或向后跃迁方程，可以得到关于跃迁几率密度的表达式。可以很方便地求出向前跃迁方程的形式解。考察向前跃迁方程式 3-53，其初始时刻为 t 的初始条件为 δ 函数的形式解为：

$$P(\{x\},t|\{x'\},t') = \delta(\{x\} - \{x'\})\exp[L_{KM}(\{x\})(t-t')] \tag{3-59}$$

采用戴胜（Dyson）级数，式3-59可以表述为：

$$\begin{aligned} P(\{x\},t|\{x'\},t') &= \delta(\{x\} - \{x'\})[1 + \sum_{n=1}^{\infty}\int_{t'}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t'}^{t_1}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t'}^{t_{n-1}}\mathrm{d}t_n L_{KM}(\{x\},t_1)\cdots L_{KM}(\{x\},t_n)] \\ &= \delta(\{x\} - \{x'\})\tilde{T}[1 + \sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n!}\int_{t'}^{t}\mathrm{d}t_1\int_{t'}^{t}\mathrm{d}t_2\cdots\int_{t'}^{t}\mathrm{d}t_n L_{KM}(\{x\},t_1)\cdots L_{KM}(\{x\},t_n)] \end{aligned} \tag{3-60}$$

注意时间序算符 $\tilde{T}$，它将大的时间间隔转换为小的时间间隔。上式的方括号的求和在时间变换算符条件下，将转换为指数函数，并对小的时间间隔 τ，由指数函数转换为幂级数，最后得到：

$$\begin{aligned} P(\{x\},t|\{x'\},t') &= \delta(\{x\} - \{x'\})\tilde{T}\exp[\int_{t'}^{t}L_{KM}(\{x\},t'')\mathrm{d}t''] \\ &= \delta(\{x\} - \{x'\})\{1 + L_{KM}(\{x\},t)\cdot\tau + O(\tau^2)\} \end{aligned} \tag{3-61}$$

定义函数：

$$S_i = D_i W - \frac{\partial}{\partial x_j}D_{ij}W \tag{3-62}$$

则福克—普朗克方程式3-56变形为连续性方程：

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial S_i}{\partial x_i} = 0 \tag{3-63}$$

显然函数 S_i 表征了几率流特征。对于自然边界条件或封闭系统，概率密度函数 W 必须是归一化的函数。

3.4 福克—普朗克方程解的几种解

在这一节里，我们归纳出福克—普朗克方程的系列解法，以便于在以后的讨论中引用。从简单的一维情况开始来讨论福克—普朗克方程的解。对于漂移系数和扩散系数与时间无关的情形，我们所得到的福克—普朗克方程的形式为：

$$\begin{aligned} \frac{\partial W(x,t)}{\partial t} &= L_{FP}W(x,t) = -\frac{\partial S(x,t)}{\partial x} \\ L_{FP} &= -\frac{\partial}{\partial x}D^{(1)}(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}D^{(2)}(x) \end{aligned} \tag{3-64}$$

式中，$W(x,t)$ 表示了密度分布函数，$S(x,t)$ 表示几率流。如果粒子处于势场 $V(x)$ 中，在过阻尼情形，布朗运动粒子的漂移、扩散系数分别为：

$$D^{(1)}(x) = -(m\gamma)^{-1}V'(x); \quad D^{(2)} = \frac{k_B T}{(m\gamma)^{-1}}$$

式中，m 表示布朗粒子的质量；T 为环境热浴的温度；γ 表示环境对布朗粒子的黏滞系

数；$-V'(x)$ 势场梯度，也即外作用力。以下为 -维的福克—普朗克方程的解法。

3.4.1 标度理论

标度理论的实质是实施坐标变换，得到简化的福克—普朗克方程。对随机变量实施坐标变换 $x' = y = y(x)$，则可将与坐标有关联的扩散系数变换为任意的正的常数 $D>0$。此时的扩散系数将表示为：

$$D'^{(2)} = D = \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right)^2 D^{(2)}(x) \tag{3-65}$$

变换关系为：

$$y = y(x) = \int_{x_0}^{x} \sqrt{\frac{D}{D^{(2)}(x')}}\mathrm{d}x' \tag{3-66}$$

变换后的漂移系数为：

$$D'^{(1)}(y) = \frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}D^{(1)}(x) + \frac{\mathrm{d}^2 y}{\mathrm{d}x^2} = \sqrt{\frac{D}{D^{(2)}(x)}}\left\{D^{(1)}(x) - \frac{1}{2}\frac{\mathrm{d}D^{(2)}(x)}{\mathrm{d}x}\right\} \tag{3-67}$$

变换后的福克—普朗克方程写为：

$$\frac{\partial W'(y,t)}{\partial t} = \left\{-\frac{\partial}{\partial y}D'^{(1)}(y) + D\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right\}W'(y,t) \tag{3-68}$$

此处 $W'(y,t)$ 的定义为：

$$W'(y,t) = J\cdot W = \left(\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}x}\right)^{-1}W = \sqrt{\frac{D^{(2)}(x)}{D}}\cdot W \tag{3-69}$$

上式中的 J 是坐标变换的雅可比行列式。不失一般性，我们得出常扩散系数的福克—普朗克方程：

$$\frac{\partial W}{\partial t} = \left\{\frac{\partial}{\partial x}f'(x) + D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right\}W = -\frac{\partial S(x,t)}{\partial x} \tag{3-70}$$

上式中，$S(x,t)$ 为几率流，其中的势函数定义为：

$$f(x) = -\int_0^x D^{(1)}(x')\mathrm{d}x' \tag{3-71}$$

由于 D 是任意的，不妨取 $D=1$。当然，这种标度对于弱噪声近似的表述具有不便的一面，仍可以将 D 保留在方程中。

3.4.2 定态解

稳定系统中，几率流在空间的分布恒定，不随时间变化，因此由福克 -普朗克方程导致的连续性方程的解应为常数。如果在空间中某点的几率流为 0，对于孤立系统，则由于稳态的性质，整个系统的几率流必为 0，即 $S=0$。对于 $S=0$，由福克—普朗克方程可以得到：

$$D^{(1)}(x)W_{st}(x) = \frac{D^{(1)}(x)}{D^{(2)}(x)}D^{(2)}(x)W_{st}(x) = \frac{\partial}{\partial x}D^{(2)}(x)W_{st}(x) \tag{3-72}$$

定义势函数：

$$\Phi(x) = \ln D^{(2)}(x) - \int_0^x \frac{D^{(1)}(x')}{D^{(2)}(x')}\mathrm{d}x' \tag{3-73}$$

直接对式3-72积分即得到稳定态的概率密度分布函数：

$$W_{st}(x) = \frac{N_0}{D^{(2)}(x)}\exp\left\{\int^x \frac{D^{(1)}(x')}{D^{(2)}(x')}\mathrm{d}x'\right\} = N\exp\{-\Phi(x)\} \tag{3-74}$$

对于稳定的朗之万方程，可以把势函数定义为 $\Phi(x) = f(x)/(kT)$，标度后变为 $\Phi(x) = f(x)/D$，此时的几率流可以表示为：

$$S(x,t) = -D^{(2)}(x)\mathrm{e}^{-\Phi(x)}\frac{\partial}{\partial x}\{\mathrm{e}^{\Phi(x)}W(x,t)\} \tag{3-75}$$

由于稳定态的 S 为常数，因此，任给一个 S 值，应该有稳定的密度分布函数：

$$W_{st}(x,t) = Ne^{-\Phi(x)} - Se^{-\Phi(x)}\int^x \frac{\mathrm{e}^{\Phi(x)}}{D^{(2)}(x')}\mathrm{d}x' \tag{3-76}$$

上式得到的稳定态的密度分布应该是归一化的分布函数，因此加上边界条件就可以确定积分常数 N。福克－普朗克方程的定态解是一个十分重要的解。因为封闭系中对于所有的初始分布，经过长时间的演化，最终都要达到稳定态，所以研究稳定态的解具有普遍意义。

3.4.3 爱因斯坦—乌伦贝克过程

非定态的福克—普朗克方程的求解通常比较困难，但是特殊的漂移系数、扩散系数的福克—普朗克方程的解往往可以求出。最简单的情形是维纳（Weiner）过程。维纳过程的主要特征是漂移系数为零（$D^{(1)} = 0$），而且扩散系数为常数（$D^{(2)} = D$）。此类情形的跃迁几率函数方程退化为扩散方程：

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D\frac{\partial^2 P}{\partial x^2} \tag{3-77}$$

相应的初始条件的提法为：

$$P(x,t|x',t) = \delta(x - x') \tag{3-78}$$

此种情形的解对应高斯分布函数：

$$P(x,t|x',t') = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(t-t')}}\exp\left\{-\frac{(x-x')^2}{4D(t-t')}\right\} \tag{3-79}$$

对应初始分布的几率密度则为：

$$W(x,t) = \int P(x,t|x',t')W(x',t)\mathrm{d}x' \tag{3-80}$$

显然，此处的跃迁几率密度等价于格林函数。

乌伦贝克过程的主要特征是漂移系数是线性的，而扩散系数为常数：

$$D^{(1)}(x) = -\gamma x;\quad D^{(2)}(x) = D = 常数 \tag{3-81}$$

此时的跃迁几率所满足的方程为：

$$\frac{\partial P}{\partial t} = \gamma \frac{\partial}{\partial x}(xP) + D\frac{\partial^2}{\partial x^2}P \tag{3-82}$$

使用傅里叶变换来表示跃迁几率：

$$P(x,t|x',t') = (2\pi)^{-1}\int e^{ikx}\tilde{P}(k,t|x',t')\mathrm{d}k \tag{3-83}$$

考虑傅里叶变换的微分性质，则描述昂斯坦—乌伦贝克过程的福克—普朗克方程在相空间表示为：

$$\frac{\partial \tilde{P}(k,t)}{\partial t} = -\gamma k\frac{\partial}{\partial k}\tilde{P}(k,t) - Dk^2\tilde{P}(k,t) \tag{3-84}$$

跃迁几率的初始条件式 3-78 的傅里叶变换为：

$$\tilde{P}(k,t'|x',t') = \exp(-ikx') \tag{3-85}$$

方程式 3-82，满足初始条件式 3-85 的解，可以采用本征函数方法获得，其功率谱函数解的形式为：

$$\tilde{P}(k,t|x',t') = \exp\left\{-ikx'e^{-\gamma(t-t')} - \frac{Dk^2(1-e^{-2\gamma(t-t')})}{(2\gamma)}\right\} \tag{3-86}$$

将所求跃迁几率的功率谱函数代入式 3-83 实施傅里叶逆变换，则得到昂斯坦—乌伦贝克过程的跃迁几率函数为高斯分布函数：

$$P(x,t|x',t') = \sqrt{\frac{\gamma}{2\pi D(1-e^{-2\gamma(t-t')})}}\exp\left\{-\frac{\gamma(x-e^{-\gamma(t-t')}x')^2}{2D(1-e^{-2\gamma(t-t')})}\right\} \tag{3-87}$$

上式中，当黏滞系数 γ 趋于 0 时，漂移项趋于 0，情形退化到维纳过程。无论黏滞系数 γ 是正还是负，式 3-87 总是成立的。对于 $\gamma \geqslant 0$，时间间隔足够长（$\gamma(t-t') \gg 1$）的情形，上式中的指数时间项可略，对应于时间无关的跃迁几率的稳定解。而当 $\gamma < 0$ 时，无稳定解存在。

前面已经讨论过，使用线性朗之万方程也可以描述昂斯坦—乌伦贝克过程。当随机力是高斯分布时，随机变量与随机力由线性变换联系起来。高斯分布的线性变换仍然是高斯形式的函数，所以，随机变量的分布也是高斯分布。

稳态的不同时刻的随机变量之间的关系由联合概率密度描述。对于 $t > t'$，不同随机变量的联合概率密度为：

$$W_2(x,t,x',t') = P(x,t|x',t')W_s(x') \tag{3-88}$$

而对于 $t \leqslant t'$：

$$W_2(x,t,x',t') = P(x',t'|x,t)W_s(x) \tag{3-89}$$

将昂斯坦—乌伦贝克过程的解式 3-87 代入联合概率密度的表达式 3-88 或式 3-89，可以得到昂斯坦—乌伦贝克过程的联合概率密度：

$$W_2(x,t,x',t') = \frac{\gamma}{2\pi D\sqrt{(1-e^{-2\gamma|t-t'|})}}\exp\left\{-\gamma\frac{x^2+x'^2-2xx'e^{-\gamma|t-t'|}}{2D(1-e^{-2\gamma|t-t'|})}\right\} \tag{3-90}$$

3.4.4 特征函数方法

分离变量方法求解微分方程是一种常用而有效的方法，这对于独立随机变量的函数是相当有效和便利的。对于时间和空间相互独立时，可以将密度分布函数进行分离变量：

$$W(x,t) = F(x)T(t) = F(x)\mathrm{e}^{-\lambda t} \tag{3-91}$$

这导致了福克—普朗克算符 L_{FP} 的分离变量形式为：

$$L_{FP} = -\lambda F(x) \tag{3-92}$$

这里的 $F(x)\mathrm{e}^{-\lambda t}$ 是本征函数，λ 对应算符在一定边界条件下的本征值。应用特征函数求解微分方程的关键是寻求在一定边界条件下的本征值，从而将本征函数由本征值加权迭加而得到微分方程的一般解（或解空间的结构）。通常，我们根据物理过程的客观实际来描述边界条件和确定本征值。在考虑边界条件时，必须要注意两条原则，一个是物质不灭，即要求密度分布函数在整个空间应该归一化；另一个是对于布朗运动粒子而言，其不具有量子效应，因此，所有的分布函数在整个空间和所有过程中必须是连续的。例如对于满足自然边界条件或无穷大势阱中的布朗粒子，福克—普朗克方程的解已得到（如式3-76所示）。

通常的福克—普朗克算符是非厄密算符。但是在一定的边界条件下，这种非厄密算符可以变换为厄密算符。

根据连续性福克—普朗克方程式 3-64 和稳定态的几率流表达式 3-75，稳定态的福克—普朗克算符可以表示为：

$$L_{FP} = \frac{\partial}{\partial x}D^{(2)}(x)\mathrm{e}^{-F(x)}\frac{\partial}{\partial x}\mathrm{e}^{F(x)} \tag{3-93}$$

显然该算符是非厄密的。考虑函数 W_1、W_2 满足 0 边界或自然边界条件（边界上的概率分布为 0 或几率流为 0），并设一维的分布区间为（L_1，L_2），则有：

$$\int_{L_1}^{L_2} W_1\mathrm{e}^F L_{FP}W_2\mathrm{d}x = \int_{L_1}^{L_2} W_1\mathrm{e}^F\frac{\partial}{\partial x}D^{(2)}(x)\mathrm{e}^{-F}\frac{\partial}{\partial x}\mathrm{e}^F W_2\mathrm{d}x = -\int_{L_1}^{L_2}\left[\frac{\partial}{\partial x}W_1\mathrm{e}^F\right]D^{(2)}\mathrm{e}^{-F}\left[\frac{\partial}{\partial x}\mathrm{e}^{-F}W_2\right]\mathrm{d}x$$

$$= \int_{L_1}^{L_2} W_2\frac{\partial}{\partial x}D^{(2)}\mathrm{e}^{-F}\frac{\partial}{\partial x}\mathrm{e}^F W_1\mathrm{d}x = \int_{L_1}^{L_2} W_2\mathrm{e}^F L_{FP}W_1\mathrm{d}x \tag{3-94}$$

因此，对 0 边界和自然边界条件，算符 $\mathrm{e}^F L_{FP}$ 的伴随矩阵为：

$$(\mathrm{e}^F L_{FP})^+ = L_{FP}^+\mathrm{e}^F = \mathrm{e}^F L_{FP} \tag{3-95}$$

也就是说，算符 $\mathrm{e}^F L_{FP}$ 即 L 是厄密算符：

$$L = \mathrm{e}^{-\frac{F}{2}}\mathrm{e}^F L_{FP}\mathrm{e}^{-\frac{F}{2}} = \mathrm{e}^{\frac{F}{2}}L_{FP}\mathrm{e}^{\frac{F}{2}} \tag{3-96}$$

本征值可以是离散的，也可以是连续的。通常用下标 n 表示离散的本征值，而用量子力学中的方法表示连续的本征值。即用 δ_{mn} 替换为 δ 函数。按照微分方程理论，如果 $F_n(x)$ 是福克—普朗克算符 L_{FP} 满足本征值 λ_n 的本征函数，则函数：

$$\Psi_n = -e^{\frac{F(x)}{2}} F_n(x) \tag{3-97}$$

就是算符 L 在相同本征值 λ_n 下的本征函数，即：

$$L\Psi_n(x) = -\lambda_n \Psi_n(x) \tag{3-98}$$

因为算符 L 是厄密算符，所以 L 的不同本征值的本征函数彼此正交，也就是这些本征函数要满足以下关系：

$$\int_{L_1}^{L2} \Psi_n(x)\Psi_m(x)\mathrm{d}x = \int_{L_1}^{L2} e^{F(x)} F_n(x) F_m(x)\mathrm{d}x = \delta_{mn} \tag{3-99}$$

使用正交的本征函数 $F_n(x)$ 代替式 3-94 中的密度分布函数 W_1、W_2，得到：

$$\int_{L_1}^{L2} F_n(x) e^{F(x)} L_{FP} F_n(x)\mathrm{d}x = \int_{L_1}^{L2} \Psi_n L \Psi_n = -\lambda_n$$

$$= -\int_{L_1}^{L2} \left(\frac{\partial}{\partial x}\Psi_n(x) e^{\frac{F(x)}{2}}\right)^2 D^{(2)} e^{-F(x)}\mathrm{d}x \leqslant 0 \tag{3-100}$$

上式中，符号"$\leqslant$"中的等号只有在满足以下条件的稳定解的情形才成立：

$$\Psi_0(x) = \sqrt{N} e^{\frac{-F(x)}{2}}; \quad \lambda_0 = 0 \tag{3-101}$$

而 $n \geqslant 1$ 时的所有本征值必须大于 0。因为 0 几率流边界条件的所有本征值均大于 0，对于有限的势函数，所以 0 几率流边界条件不存在稳定解。由于在自然边界条件下存在着 0 本征值，所以在反对称条件下 $F(x)$ 必须为正，而且随 x 的绝对值增加而增加。

厄密算符的本征函数通常具有完备性，即正交归一性。本征函数的完备性关系可以表述为：

$$\delta(x - x') = \sum_n \Psi_n(x)\Psi_n(x') = e^{F(x)+F(x')/2} \sum_n F_n(x) F_n(x')$$

$$= e^{F(x)} \sum_n F_n(x) F_n(x') = e^{F(x')} \sum_n F_n(x) F_n(x') \tag{3-102}$$

使用 δ 函数的本征值表示，和一维 L_{FP} 的形式解（将式 3-59 的多维变量变换为一维变量），得到跃迁几率密度的表达式：

$$P(x,t|x',t') = e^{L_{FP}(x)(t-t')}\delta(x - x') = e^{F(x')} \sum_n e^{L_{FP}(x)(t-t')} F_n(x) F_n(x')$$

$$= e^{F(x')} \sum_n F_n(x) F_n(x') e^{-\lambda_n(t-t')} = e^{F(x)/2+F(x')/2} \sum_n \Psi_n(x)\Psi_n(x') e^{-\lambda_n(t-t')} \tag{3-103}$$

从式 3-88、式 3-89 可以得到不同时刻的联合概率密度。如果存在稳定的概率密度分布，且表示为 $W_{ST}(x) = [\Psi_0(x)]^2$，则可以得到联合概率密度：

$$W_2(x,t,x',t') = \Psi_0(x)\Psi_0(x') \sum_n \Psi_n(x)\Psi_n(x') e^{-\lambda_n|t-t'|} \tag{3-104}$$

上式中的概率密度函数应该是对称函数，即：$W_2(x,t,x',t') = W_2(x',t',x,t)$。

根据福克–普朗克算符 L_{FP} 的定义，可以得到由此算符变换出来的厄密算符 L 的直接形式。首先定义算符 a、$\hat{a}$：

$$a = e^{\frac{F(x)}{2}} \frac{\partial}{\partial x} \sqrt{D^{(2)}(x)} e^{\frac{-F(x)}{2}} = \sqrt{D^{(2)}(x)} \frac{\partial}{\partial x} + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}D^{(2)}(x)}{\mathrm{d}x} - D^{(1)}\right) \Big/ \sqrt{D^{(2)}(x)}$$

$$\hat{a} = -\mathrm{e}^{\frac{F(x)}{2}} \frac{\partial}{\partial x} \sqrt{D^{(2)}(x)}\mathrm{e}^{\frac{F(x)}{2}} = \frac{\partial}{\partial x} \sqrt{D^{(2)}(x)} + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}D^{(2)}(x)}{\mathrm{d}x} - D^{(1)}(x)\right) \Big/ \sqrt{D^{(1)}}$$

(3-105)

从而根据定义得到变换后算符 L 的表述形式：

$$L = \mathrm{e}^{\frac{F(x)}{2}} \frac{\partial}{\partial x} \sqrt{D^{(2)}(x)}\mathrm{e}^{\frac{F(x)}{2}} \sqrt{D^{(2)}(x)}\mathrm{e}^{-\frac{F(x)}{2}} \frac{\partial}{\partial x}\mathrm{e}^{\frac{F(x)}{2}} = -a\hat{a} \tag{3-106}$$

对于自然边界条件，算符 a、$\hat{a}$ 是彼此厄密的，也就是 $\hat{a} = a^{+}$；因此，本征值是非负的。将算符 a 的表达式代入式 3-106，我们得到刘维（Liouville）方程的算符表达式：

$$L = \frac{\partial}{\partial x}D^{(2)}(x)\frac{\partial}{\partial x} - V(x)$$

式中：

$$V(x) = \frac{1}{4}\left[\frac{\mathrm{d}D^{(2)}(x)}{\mathrm{d}x} - D^{(2)}(x)\right] \Big/ D^{(2)}(x) + \frac{1}{2}\left(\frac{\mathrm{d}D^{(2)}(x)}{\mathrm{d}x} - \frac{\mathrm{d}^2 D^{(2)}(x)}{\mathrm{d}x^2}\right) \tag{3-107}$$

我们通常将刘维本征值按有序增加排列：$0 \leqslant \lambda_0 < \lambda_1 < \lambda_2 \cdots < \lambda_n$，第一个本征值对应的本征函数是非 0 的，接着的本征函数也许为 0。如果刘维方程存在稳定解，则第一个本征值为 0，接下来的本征值大于 0。

3.5 福克—普朗克方程的简化（坐标缩并）

通常情况下的偏微分方程（福克—普朗克方程）的求解难度随独立变量的增加而增加。对于复杂的偏微分，我们在一定条件下通过省略一些次要的独立变量来达到简化偏微分方程的目的。

所谓首通时间是指随机变量（例如布朗粒子的空间坐标）第一次离开限定区域（例如布朗粒子离开势垒）的时间。以一维布朗运动为例，考虑真实情况，初始条件为 $t = 0$，$\xi(0) = x_0$ 时，一个确定的布朗粒子的坐标第一次达到边界值 L_1，L_2 时的时间即为该粒子的首通时间 T。当某一边界为反射条件时（例如无穷大势垒），则只考虑非反射的边界的通过时间（对应有限势）。对于不同的粒子，其首通时间不同，因此 T 应该是一个随机变量。在特定的系统中，首通时间具有确定的分布。

以下讨论首通时间的分布函数。由于首通时间的矩可以通过求解偏微分方程得到，因此我们感兴趣的是首通时间的各阶矩。考虑跳跃分布函数 $P(x,t|x',0)$，P 描述了布朗粒子在从 $t=0$ 到 t 时刻，从初始位置 x_0 运动到 x 的粒子分布。我们的讨论仅仅局限在边界以内 $L_1 < x < L_2$ 的分布，因此边界外的情形（$L_2 < x < L_1$）的 P 为 0。在边界内，布朗粒子的分布应该满足福克—普朗克方程：

$$\frac{\partial P}{\partial t} = L_{FP}(x)P;\quad P(x,0|x',0) = \delta(x - x');\quad L_1 < x < L_2$$

$$P(x,t|x',0) = 0;\quad x = L_1,\quad x = L_2 \tag{3-108}$$

从 x' 开始，在 t 时刻没有到达边界的粒子的概率为：

$$W'(x',t) = \int_{L_1}^{L_2} P(x,t|x',0)\,\mathrm{d}x \tag{3-109}$$

在时刻 T 到达某一边界的粒子的概率为：

$$W(x',T) = 1 - W'(x',T) \tag{3-110}$$

在 $(T,T+\mathrm{d}T)$ 时间间隔内到达某一边界的概率为：

$$\dot{W}_T(x',T)\mathrm{d}T = -\int_{L_1}^{L_2}\dot{P}_T(x,T|x',0)\mathrm{d}x\mathrm{d}T \tag{3-111}$$

由式 3-111 得到粒子首通时间的分布函数（单位时间内的首通粒子数分布）：

$$w(x',T) = \dot{W}(x',T) = -\int_{L_1}^{L_2}\dot{P}(x,T|x',0)\mathrm{d}x \tag{3-112}$$

由式 3-112 可以得到首通时间的各阶矩：

$$T_n = \int_0^\infty T^n w(x',T)\mathrm{d}T = \int_{L_1}^{L_2} p_n(x,x')\mathrm{d}x;$$

$$p_n(x,x') = -\int_0^\infty T^n \dot{P}(x,T|x',0)\mathrm{d}T \tag{3-113}$$

根据式 3-113 很容易得到：

$$p_0(x,x') = \int_0^\infty \dot{P}(x,T|x',0)\mathrm{d}T = P(x,0|x',0) = \delta(x-x') \tag{3-114}$$

式 3-114 中考虑了首通时间为无穷大时的概率为 0，即所有的粒子均可以势垒的边界。使用分部积分方法，可以得到 $n>0$ 的各阶矩为：

$$p_n(x,x') = n\int_0^\infty T^{n-1}P(x,T|x',0)\mathrm{d}T \tag{3-115}$$

将福克—普朗克算符作用于式 3-115，并考虑式 3-108，式 3-113，得到下列递推关系：

$$L_{FP}(x)p_n(x,x') = -np_n(x,x') \tag{3-116}$$

相应地，p_n 的边界条件为：

$$p_n(x,x') = 0; \quad x = L_1; \quad 或 \quad x = L_2$$

在式 3-116 中，当 $n=1$ 时，方程描述了稳态的概率密度。对 P 关于 t 积分，即得到方程式 3-116 的形式解：

$$p_n(x,x') = n![-L_{FP}(x)]^{-n}\delta(x-x') \tag{3-117}$$

实际上，由式 3-108 出发，得到 p 的关于算符 L_{FP} 形式解，然后代入式 3-115，使用分部积分即得上式的解。由于空间、时间的均匀性，使得跃迁概率关于时间具有对称性：

$$P(x,t|x',0) = P(x,0|x',-t) \tag{3-118}$$

此类情形的 P 满足向后方程：

$$\frac{\partial P}{\partial t} = L_{FP}^{+}(x')P \tag{3-119}$$

式 3-119 亦称为式 3-108 的伴随方程。将式 3-119 代入式 3-113，得到：

$$L_{FP}^{+}(x')T(x') = -nT_{n-1}(x'); \quad T_0(x') = 1 \tag{3-120}$$

对于两边均为吸收边界，$T_n(x')$ 必须满足0边界条件，对应的方程意味着首通时间：

$$L_{FP}^{+}(x')T_1(x') = -1 \tag{3-121}$$

显然，由于式3-121只含有一个变量 x'，因此求解方程式3-121要远比求解方程式3-116容易。对于具体的势，有确定的边界条件，首通时间即由式3-121直接求出。

3.6 绝热近似

为简单起见，我们将讨论局限在二维变量（x，y）情形。对于一般的多变量情况，尽管精确的计算很复杂，但是仍遵循相同的规则。两变量中，如果 y 变量的衰减远比 x 的衰减快，我们把 y 变量称为快变量，而把 x 变量称为慢变量。将两变量的朗之万方程写为：

$$\dot{x} = h_x(x,y) + g(x,y)\xi_x$$

$$\dot{y} = \gamma h_y(x,y) + \sqrt{\gamma}g_y(x,y)\xi_y \tag{3-122}$$

式中，ξ_x、ξ_y 对应两变量随机力。两变量的随机力具有如下的关联函数：

$$\langle \xi_x(t)\xi_x(t')\rangle = \langle \xi_y(t)\xi_y(t')\rangle = 2\delta(t-t')$$

$$\langle \xi_x(t)\xi_y(t')\rangle = 0 \tag{3-123}$$

在式3-122中，γ 是表示时间导数标度的参数。在极限（$\gamma\to\infty$）条件下（通常称之为过阻尼），变量 y 迅速衰减为稳定值（平衡态条件下的取值）y_{eq}；这里 y_{eq} 是相当于在无噪声情形，由 h_y（x，y_{eq}）所确定的稳定平衡态的值。通常 y_{eq} 依赖于慢变量 x。如果噪声项被计入，则得到 y 变量的平衡分布，此时的 y 变量依赖于参量 γ。如果只感兴趣于长时情形（相对于 y 变量衰减时间 γ^{-1} 而言），朗之万方程式3-122所描述的过程主要由慢变量 x 所决定。因此我们说慢变量 x 受到快变量 y 的调制，慢变量表征了过程的主体，快变量则表征了过程的细节（或者说扰动）。

以下导出主体变量 x 的动力学方程。分布函数 $W(x,y,t)$ 所遵循的福克—普朗克方程可以写为如下形式：

$$\frac{\partial W}{\partial t} = [L_x(x,y) + \gamma L_y(y,x)]W \tag{3-124}$$

此处的算符 L_x、L_y 定义为：

$$L_x(x,y) = -\frac{\partial}{\partial x}D_x(x,y) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}D_{xx}$$

$$L_y(y,x) = -\frac{\partial}{\partial y}D_y(x,y) + \frac{\partial^2}{\partial y^2}D_{yy} \tag{3-125}$$

漂移和扩散系数分别为：

$$D_x = h_x(x,y) + g_x(x,y)\frac{\partial g_x(x,y)}{\partial x}$$

$$D_y = h_y(x,y) + g_y(x,y)\frac{\partial g_y(x,y)}{\partial y}$$

$$D_{xx}=g_x^2 \quad D_{yy}=g_y^2$$

在考虑快变量的算符 $L_y(y,x)$ 时，慢变量 x 仅作为参量（波恩—奥本海默近似）。假设对每一个参量 x，都存在稳定解、本征函数、本征值：

$$L_y(y,x)\phi_n(y,x) = -\lambda_n(x)\phi(x) \tag{3-126}$$

此处，本征函数、本征值均为参量 x 的函数。当 $n=0$ 时，稳定解为：

$$\phi_0(y,x) = W_{st}(y,t) \quad \lambda_0 = 0 \tag{3-127}$$

本征函数 ϕ_n 和伴随算符 L_{FP}^{+} 的本征函数 φ_n^{+} 可以由刘维方程式 3-107 对应的本征算符表示：

$$\varphi_n(y,x) = \sqrt{\varphi_0(y,x)}\,\psi_n(y,x)$$

$$\varphi_n^{+}(y,x) = \frac{\psi_n(y,x)}{\sqrt{\varphi_0(y,x)}} = \frac{\varphi_n(y,x)}{\varphi_0(y,x)} \tag{3-128}$$

从式 3-128 可以明显看出，0 阶的伴随算符的伴随本征函数恒等于 1。本征函数的正交归一化关系可以表述为：

$$\int\varphi_n^{+}(y,x)\varphi_m(y,x)\mathrm{d}y = \int\psi_n(y,x)\psi_m(y,x) = \delta_{nm}$$

$$\sum_{n=0}^{\infty}\varphi_n^{+}(y,x)\varphi_m(y',x) = \sum_{n=0}^{\infty}\psi_n(y,x)\psi_m(y',x) = \delta(y-y') \tag{3-129}$$

分布函数可以在完备的正交基上展开：

$$W(x,y,t) = \sum_{m=0}^{\infty}c_m(x,t)\varphi_m(y,x) \tag{3-130}$$

将展式 3-130 代入福克–普朗克方程式 3-124，两边乘以伴随本征函数并对所有 y 变量积分，得到：

$$\left[\frac{\partial}{\partial t}+\gamma\lambda_n(x)\right]c_n = \sum_{m=0}^{\infty}L_{n,m}c_m,\quad L_{n,m} = \int\varphi_n^{+}(y,x)L_x(x,y)\varphi_m(y,x)\mathrm{d}y \tag{3-131}$$

由式 3-131 看出，算符 $L_{n,m}$ 是关于 x 的函数。考虑 γ 很大的情形，我们仅关心快速变化变量的远大于衰减常数 $(\gamma\lambda_1)^{-1}$ 的大标度时间（长时近似）。在此情形，式 3-131 第一式中 $n>1$ 的项被略去，从而演化为：

$$\dot{c}_0 = \sum_{m=0}^{\infty}L_{0,m}c_m$$

$$c_n = [\gamma\lambda_n(x)]^{-1}\sum_{m=0}^{\infty}L_{n,m} = [\gamma\lambda_n(x)]^{-1}L_{n,0}c_0 + O(\gamma^{-2}) \quad n>1 \tag{3-132}$$

因为上式中 $n>1$ 的项是 γ^{-1} 阶的，$n=0$ 的项是 γ^0 阶的，要上述两个等式同时成立，则必有第二式的 m 只能取 0，将第二式代入第一式得到：

$$\dot{c}_0 = L_0c_0$$

$$L_0 = L_{0,0} + \gamma^{-1}\sum_{n=1}^{\infty}L_{0,n}[\lambda_n(x)]^{-1}L_{n,0} + O(\gamma^{-2}) \tag{3-133}$$

式 3-133 的第二式对应了量子力学中的二阶的微扰理论。

根据正交归一和完备性，c_0可计算为：

$$c_0 = \int W(x,y,t)\mathrm{d}y = W(x,t) \tag{3-134}$$

因此，式 3-133 第一式应该不含有微扰变量 y。以至于算符 $L_{0,0}$具有如下形式：

$$L_{0,0} = -\frac{\partial}{\partial x}D'_x(x) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}D'_{xx}(x) \tag{3-135}$$

式 3-135 中的漂移和扩散系数定义为：

$$D'_x(x) = \int D_x(x,y)\varphi_0(y,x)\mathrm{d}y$$

$$D'_{xx}(x) = \int D_{xx}(x,y)\varphi_0(y,x)\mathrm{d}y$$

上式表示了关于 y 变量的稳定分布的平均。在前面讨论的方程中正比于 γ^{-1}的项比较复杂。关于 x 一阶偏微分的项包含有二阶以上的 x。而 D_{xx}是不包含 y 的。

下面讨论快变量的线性过程，即用绝热近似的方法求解如下的关于快变量的线性方程。线性快变量的朗之万方程写为如下形式：

$$\dot{x} = h_0(x) + h_1(x)y + \sqrt{D_{xx}}\xi_x$$

$$\dot{y} = -\gamma a(x)[y - a(x)] + \sqrt{\gamma}\sqrt{D_{yy}}\xi_y \tag{3-136}$$

上式中随机力的关联函数仍由式 3-123 表述，即两类随机变量均是白噪声，且彼此无关联。通常绝热近似是忽略掉时间的导数项（此项随时间迅速衰减为 0），关于 y 变量的朗之万方程于是变形为：

$$y = a(x) + \frac{\sqrt{D_{yy}}}{\sqrt{\gamma a(x)}}\xi_y \tag{3-137}$$

将式 3-137 代人关于 x 变量的朗之万方程，得到：

$$\dot{x} = h_0(x) + h_1(x)a(x) + h_1(x)\frac{\sqrt{D_{yy}}}{\sqrt{\gamma a(x)}}\xi_x + \sqrt{D_{xx}}\xi_y \tag{3-138}$$

根据克莱默斯—莫依尔展开，上式导致了福克—普朗克方程：

$$\dot{W} = LW$$

$$L = -\frac{\partial}{\partial x}\left[h_0(x) + h_1(x)a(x) + \frac{D_{yy}}{\gamma}\left(\frac{h_1(x)}{a}\right)'\frac{h_1(x)}{a}\right] +$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2}\left(D_{xx}(x) + \frac{D_{yy}(x)h_1^2(x)}{\gamma a^2(x)}\right) \tag{3-139}$$

利用前面讨论的绝热近似过程，则快变量的算符退化为：

$$L_y(y,x) = \frac{\partial}{\partial y}a(x)\{y - a(x)\} + D_{yy}(x)\frac{\partial^2}{\partial y^2} \tag{3-140}$$

引入位移变量 θ：

$$\theta = \sqrt{\frac{a(x)}{2D_{yy}}}[y - a(x)] \tag{3-141}$$

则玻色算符和算符式 3-140 和并为：

$$L_y(y,x) = -\mathrm{e}^{-\theta^2/2}a(x)b^+ b\mathrm{e}^{\theta^2/2} \tag{3-142}$$

相应的本征算符和本征值可以写为：

$$\lambda_n(x) = na(x)$$

$$\varphi_n(y,x) = \sqrt{\frac{a(x)}{2\pi D_{yy}}}\frac{1}{2^n n!}H_n(\theta)\mathrm{e}^{-\theta^2}$$

$$\varphi_n^+(y,x) = H_n(\theta) \tag{3-143}$$

上式中的 $H_n(\theta)$ 为厄密多项式。

此时关于慢变量 x 的算符则为：

$$L_x(x,y) = -\frac{\partial}{\partial x}\{h_0(x) + h_1(x)y\} + D_{xx}\frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{3-144}$$

根据以上的讨论，可以计算出各阶算符：

$$L_{0,n} = \left[-\frac{\partial}{\partial x}(h_0 + h_1 a) + D_{xx}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right]\delta_{0,n} - \frac{\partial}{\partial x}\sqrt{\frac{D_{yy}}{2a}}h_1\delta_{1,n}$$

$$L_{1,0} = \int 2\theta\left\{-\frac{\partial}{\partial x}\left[h_0 + h_1\left(\sqrt{\frac{2D_{yy}}{a}}\xi + \alpha\right)\right] + D_{xx}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\right\}\varphi_0\mathrm{d}y \tag{3-145}$$

定义：

$$2\theta^2 = \frac{H_2}{2} + H_0;\quad 2\theta' = \left(\frac{a'}{a}\right)\theta - \sqrt{\frac{2a}{D_{yy}}}\alpha';$$

$$2\theta'' = \left(\frac{a''}{a}\right)\theta - \left(\frac{a'^2}{2a^2}\right)\theta - \frac{2a'\alpha'}{\sqrt{D_{yy}2a}} - \sqrt{\frac{2a}{D_{yy}}}\alpha'' \tag{3-146}$$

最后得到：

$$L_0 = -\frac{\partial}{\partial x}(h_0 + h_1\alpha) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}D_{xx} + \frac{\partial}{\gamma\partial x}\left\{D_{yy}\frac{h_1\partial}{a\partial x}\frac{h_1}{a} + \right.$$

$$\left.\frac{h_0h_1\alpha'}{a} + \frac{h_1^2 a\alpha'}{a} - \frac{2D_{xx}h_1\alpha'}{a}\frac{\partial}{\partial x} - D_{xx}\frac{h}{a}\alpha''\right\} \tag{3-147}$$

如果 α 与 x 无关，则式 3-147 与式 3-140 等价。值得注意的是，在过阻尼情形的朗之万方程的近似中，同样略去时间的一阶导数项，但是并没有得到含 γ^{-1} 的项。

3.7 克莱默斯方程的解

克莱默斯方程描述了在周期势场中布朗粒子的运动，是福克—普朗克方程的特例。克莱默斯方程是在位置、速度空间中关于粒子分布函数的方程，首先由克莱默斯（Kramers）用来描述反应动力学，而后被广泛应用于其他领域，诸如超导、约瑟分隧道效应、二阶相位锁定环等。

3.7.1 克莱默斯方程的形式

在考虑外场作用时，描述布朗粒子运动的一维动力学方程——朗之万方程具有如下的形式：

$$m\ddot{x} + \gamma m\dot{x} + mV'(x) = m\xi(t)$$

$$\langle \xi(t) \rangle = 0; \quad \langle \xi(t)\xi(t') \rangle = 2\gamma\left(\frac{\mathrm{k_B}T}{m}\right)\delta(t-t') \tag{3-148}$$

$m\xi(t)$ 是满足高斯分布的随机力，γ 是阻尼系数（其倒数是关联时间 $\tau = 1/\gamma$），m 是布朗粒子的质量，T 为环境热浴温度，$\mathrm{k_B}$是玻耳兹曼常数，$V(x)$ 外界施加的势场。将方程式 3-148 降阶，得到速度、位置空间中的一阶微分方程组：

$$\dot{x} = v$$

$$\dot{v} = -\gamma v - V'(x) + \xi(t) \tag{3-149}$$

用前面关于福克—普朗克方程的推导的结果，我们得到本过程的福克—普朗克方程：

$$\frac{\partial W(x,v,t)}{\partial t} = L_K W(x,v,t)$$

$$L_K = \frac{-\partial}{\partial x}v + \frac{\partial}{\partial v}[\gamma v + V'(x)] + \gamma\eta^2\frac{\partial^2}{\partial v^2} \tag{3-150}$$

式中，$\eta = (\mathrm{k_B}T/m) = \sqrt{\langle v^2 \rangle_{f=0}}$，是质量为 m 的经典粒子在无外场时平衡态的热力学速度，本方程亦可写成连续性方程：

$$\frac{\partial W}{\partial t} + \frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_v}{\partial v} = 0 \tag{3-151}$$

式中，分量概率流的定义为：

$$S_x = vW, \quad S_v = -[\gamma v + V'(x)]W - \gamma\eta^2\frac{\partial W}{\partial x} \tag{3-152}$$

对于三维情形，直接将变量进行推广即可。

将变量进行标度变换，从而使方程归一化，这对于数字计算和求解方程是十分便利的。进行如下的参量变换：

$$t_n = \eta t, \quad v_n = \frac{v}{\eta}, \quad x_n = x, \quad V_n = \frac{V}{\eta^2}, \quad \gamma_n = \frac{\gamma}{\eta}, \quad W_n = W\eta \tag{3-153}$$

变换后的速度时无标度量，而时间却有空间标度。归一化的阻尼系数的倒数等价于平均自由程 $1/\gamma_n = l = \eta/\gamma$，即在关联时间内布朗粒子行走了长度为 l 的路程。如果变换后的空间坐标是角度标度，则速度标度是角速度。此变换的最大特征是 $\mathrm{k_B}T/m = 1$。则在此变换下的克莱默斯方程变形为：

$$\frac{\partial W_n}{\partial t_n} = \left\{-\frac{\partial}{\partial x_n}v_n + \frac{\partial}{\partial v_n}(\gamma_n v_n + V'_n) + \gamma_n\frac{\partial^2}{\partial v_n^2}\right\}W_n \tag{3-154}$$

克莱默斯方程的算符式 3-150 可以分裂成可逆 L_{re}、不可逆 L_{ire} 算符，这两种算符定义为：

$$L_K = L_{re} + L_{ire}$$

$$L_{re} = -v\frac{\partial}{\partial x} + V'\frac{\partial}{\partial v}$$

$$L_{ire} = \gamma\frac{\partial}{\partial v}\left\{v + \eta^2\frac{\partial}{\partial v}\right\} \tag{3-155}$$

可逆算符 L_{re} 描述所有遵从可逆方程的运动：

$$\dot{x} = v \quad \dot{v} = -V' \tag{3-156}$$

因此定态分布函数对时间的完全导数可表示为：

$$\frac{dW}{dt} = W'_t + W'_x\dot{x} + W'_v\dot{v} = W'_t - L_{re}W = 0 \tag{3-157}$$

本方程在初始条件 $W(x_0, v_0, 0)$ 下的解具有如下形式：

$$W(x,v,t) = \iint\delta(x - X(x_0,v_0,t))\delta(v - V(x_0,v_0,t))W(x_0,v_0,t)\,dx_0dv_0 \tag{3-158}$$

上式 δ 函数中的 X、V 函数是可逆方程式 3-156 在初始条件 $x = x_0$，$v = v_0$，$t = 0$ 下的解。由于方程式 3-156 是可逆的（即 $-t \times v$ 的位移等于 $t \times (-v)$），所以有：

$$x_0 = X(x,v,-t) = X(x,-v,t)$$

$$v_0 = V(x,v,-t) = -V(x,-v,t) \tag{3-159}$$

方程式 3-157 在初始条件 $W(x, y_0)$ 下的解为：

$$W(x,v,t) = W(X(x,v,-t), V(x,v,-t), 0) \tag{3-160}$$

如果环境热浴的温度不等于 0，那么不可逆算符 L_{ire} 即非厄密的，也非反厄密的。此类情形稍显复杂。不可逆算符 L_{ire} 的稳定解正比于 $\exp[-v^2/(2\eta^2)]$。将该解的平方根左乘不可逆算符，同时将其平方根的倒数右乘该算符，就得到了不可逆算符的厄密形式：

$$\bar{L}_{ire} = e^{\frac{v^2}{4\eta^2}}L_{ire}e^{-\frac{v^2}{4\eta^2}} = \gamma\left\{\eta^2\frac{\partial^2}{\partial v^2} - \left(\frac{v}{2\eta}\right)^2 + \frac{1}{2}\right\} = \bar{L}^{+}_{ire} \tag{3-161}$$

显然，所得的厄密形式的不可逆算符与量子力学中的谐振子势的算符形式相同。联系到量子力学的产生和湮灭算符 b^+、b：

$$b = \eta\frac{\partial}{\partial v} + \frac{v}{2\eta}, \quad b^+ = -\eta\frac{\partial}{\partial v} + \frac{v}{2\eta} \tag{3-162}$$

这两个玻色算符的对易关系为：

$$[b, b^+] = 1 \tag{3-163}$$

于是厄密的不可逆算符变形为：

$$\bar{L}_{ire} = -\gamma b^+ b \tag{3-164}$$

根据不可逆算符的厄密形式，重新构造厄密的克莱默斯算符：

$$\bar{L}_K = \bar{L}_{re} + \bar{L}_{ire}$$

$$L_{rr} = \exp\left[\frac{v^2}{4\eta^2} + \varepsilon\frac{V(x)}{\eta^2}\right]\bar{L}_{irr}\exp\left[-\frac{v^2}{4\eta^2} - \varepsilon\frac{V(x)}{\eta^2}\right] \tag{3-165}$$

上式中 ε 是任意常数。因为 L_{irr} 不是作用在 x 上，其厄密算符 $\bar{L}_{irr}$ 由式3-161，式3-164给出。而对于可逆算符 L_{rr}，得到：

$$\bar{L}_{rr} = -v\frac{\partial}{\partial x} + V'\frac{\partial}{\partial v} + \left(\varepsilon - \frac{1}{2}\right)\frac{V'v}{\eta^2}$$

$$= L_{rr} + \left(\varepsilon - \frac{1}{2}\right)\frac{V'v}{\eta^2} = -bD - b^+\hat{D} \tag{3-166}$$

式3-166中的算符 D、$\hat{D}$ 定义为：

$$D = \eta\frac{\partial}{\partial x} - \frac{\varepsilon V'}{\eta},\quad \hat{D} = \eta\frac{\partial}{\partial x} + \frac{(1-\varepsilon)V'}{\eta} \tag{3-167}$$

算符 D、$\hat{D}$ 对易关系为：

$$[D,\hat{D}] = V'' \tag{3-168}$$

当 $\varepsilon = 1/2$ 时，D 算符之间的伴随关系（反厄密关系），即 $D^+ = -\hat{D}$；此时的可逆算符是反厄密算符：

$$\bar{L}_{rr}^+ = -b^+D^+ - b\hat{D}^+ = b^+\hat{D} + bD = -\bar{L}_{rr} \tag{3-169}$$

而当 $\varepsilon \neq 1/2$ 时，以上的关系不再成立。当然，令 ε 为0时，方程将更为简单和便利。以上的这些讨论可以不失一般性地推广到三维或多维情形。

3.7.2 克莱默斯方程在谐振子势中的解

当布朗粒子在谐振子势中运动时，将所受到线性力 F 的作用，$F = V'_x(x) = ax + b$。此情形的福克—普朗克方程有精确解。由于 b 是常数，总可以通过坐标变换使其隐含在坐标变量中，因此不失一般性将 b 视为0，从而使势的形式得以简化。标度化以后的谐振子势可以表示为：

$$V(x) = \frac{\omega_0^2 x^2}{2},\quad V'(x) = \omega_0 x \tag{3-170}$$

在谐振子势条件下的朗之万方程可以写为如下的矩阵形式：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\begin{pmatrix}x\\v\end{pmatrix} = -\begin{pmatrix}0 & -1\\ \omega_0^2 & \gamma\end{pmatrix}\begin{pmatrix}x\\v\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}0\\ \xi(t)\end{pmatrix} \tag{3-171}$$

显然，方程式3-171描述了一个二维的昂斯坦—乌伦贝克。我们用下列符号表示本方程的漂移、扩散矩阵：

$$\Gamma = \begin{pmatrix}0 & -1\\ \omega_0^2 & \gamma\end{pmatrix},\quad D = \begin{pmatrix}0 & 0\\ 0 & \gamma\eta^2\end{pmatrix} \tag{3-172}$$

线性力作用下的跃迁（输运）几率用两变量的高斯分布表示为：

$$P(x,v,t|x',v',0) = (2\pi)^{-1}\sqrt{(\det|\sigma|)}\exp\left\{\begin{array}{l}-\frac{1}{2}[\sigma^{-1}(t)]_{xx}[x-x(t)]^2 - \\ [[\sigma^{-1}(t)]_{xv}][x-x(t)][v-v(t)] - \\ \frac{1}{2}[\sigma^{-1}(t)]_{vv}[v-v(t)]^2\end{array}\right\} \tag{3-173}$$

上式中的矩阵 σ 定义如下：

$$\sigma_{ij} = \int_0^t 2D_{kl}G_{ik}(t)G_{jl}(t)\mathrm{d}t$$

$$M_i(t-t') = G_{ij}(t-t')x_j$$

$$G_{ij}(t) = [\exp(-\gamma t)]_{ij} = \sum_{\alpha} \mathrm{e}^{-\lambda_\alpha t}x_i^{(\alpha)}v_j^{(\alpha)} \tag{3-174}$$

式中，D_{kl}表示扩散系数，M_i表示位移的一阶矩，G_{ij}表示朗之万方程的格林函数，式中采用了爱因斯坦求和指标。由 P 的表达式，从连续性方程可以得到密度分布，从而得到随机变量的平均值：

$$\langle x\rangle = x(t) = [\exp(-\gamma t)]_{xx}x' + [\exp(-\gamma t)]_{xv}v'$$

$$\langle v\rangle = v(t) = [\exp(-\gamma t)]_{vx}x' + [\exp(-\gamma t)]_{vv}v' \tag{3-175}$$

对应的朗之万方程的格林函数为：

$$G_{xx}(t) = [\exp(-\gamma t)]_{xx} = \frac{\lambda_1\mathrm{e}^{-\lambda_2 t} - \lambda_2\mathrm{e}^{-\lambda_1 t}}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

$$G_{xv}(t) = [\exp(-\gamma t)]_{xv} = \frac{\mathrm{e}^{-\lambda_2 t} - \mathrm{e}^{-\lambda_1 t}}{\lambda_1 - \lambda_2}$$

$$G_{vx}(t) = [\exp(-\gamma t)]_{vx} = \omega_0^2\frac{\mathrm{e}^{-\lambda_1 t} - \mathrm{e}^{-\lambda_2 t}}{\lambda_1 - \lambda_2} \tag{3-176}$$

矩阵 σ 具有对称性，相应的逆矩阵 σ^{-1}亦具有对称性，表示为如下形式：

$$(\sigma^{-1})_{xx} = \frac{\sigma_{vv}}{\det|\sigma|}$$

$$(\sigma^{-1})_{xv} = (\sigma^{-1}) = \frac{-\sigma_{xv}}{\det|\sigma|}$$

$$(\sigma^{-1})_{vv} = \frac{\sigma_{xx}}{\det|\sigma|}$$

$$\det|\sigma| = \sigma_{xx}\sigma_{vv} - (\sigma_{xv})^2 \tag{3-177}$$

由式 3-174 最终得到矩阵 σ 的表达式：

$$\sigma_{xx}(t) = \frac{\gamma\eta^2}{(\lambda_1-\lambda_2)^2}\left[\frac{\lambda_1+\lambda_2}{\lambda_1\lambda_2} + \frac{4}{\lambda_1+\lambda_2}(\mathrm{e}^{-(\lambda_1+\lambda_2)t} - 1) - \frac{\mathrm{e}^{-2\lambda_1 t}}{\lambda_1} + \frac{\mathrm{e}^{-2\lambda_2 t}}{\lambda_2}\right]$$

$$\sigma_{xv}(t) = \frac{\gamma\eta^2}{(\lambda_1-\lambda_2)^2}(\mathrm{e}^{-\lambda_1 t} - \mathrm{e}^{-\lambda_2 t})^2$$

$$\sigma_{xx}(t)=\frac{\gamma\eta^2}{(\lambda_1-\lambda_2)^2}\left[\lambda_1+\lambda_2+\frac{4\lambda_1\lambda_2}{\lambda_1+\lambda_2}\left((e^{-(\lambda_1+\lambda_2)t}-1)-\lambda_1 e^{-2\lambda_1 t}-\lambda_2 e^{-2\lambda_2 t}\right)\right] \tag{3-178}$$

当外场与环境摩擦之间存在 $\omega_0^2>\gamma^2/4$ 关系时本征值 $L_{1,2}$ 的实部大于0，而满足 $\gamma^2/4>\omega_0^2>0$ 时，本征值大于0。当 t 趋于无穷大时（长时近似），矩的展开系数式3-176为0，于是式3-178演化为：

$$\sigma_{xx}(\infty)=\frac{\eta^2}{\lambda_1\lambda_2}=\frac{\eta^2}{\omega_0^2}$$
$$\sigma_{xv}(\infty)=0$$
$$\sigma_{vv}(\infty)=\eta^2 \tag{3-179}$$

对应的逆矩阵元为：

$$(\sigma^{-1})_{xx}=\omega_0^2\eta^{-2},\quad (\sigma^{-1})_{xv}=0,\quad (\sigma^{-1})_{vv}=\eta^{-2},\quad \det|\sigma|=\frac{\eta^4}{\omega_0^2} \tag{3-180}$$

将所得矩阵元代入式3-173，得到谐振子势中布朗粒子的稳定的分布函数为玻耳兹曼分布：

$$W_{st}(x,v)=P(x,v,\infty\,|x',v',0)=\frac{\omega_0}{2\pi\eta^2}\exp\left(-\frac{v^2+\omega_0^2x^2}{2\eta^2}\right)$$
$$=\frac{m\omega_0}{2\pi k_B T}\exp\left(-\frac{mv^2+m\omega_0^2x^2}{2k_BT}\right)=\frac{m\omega_0}{2\pi k_BT}\exp\left(-\frac{E}{2k_BT}\right) \tag{3-181}$$

当 $\omega_0\to0$，也就是 $\lambda_1\to\gamma$，$\lambda_2\to0$ 时，布朗粒子退化到自由场中的情形：

$$x(t)=x'+\gamma^{-1}(1-e^{-\gamma t})v'$$
$$v(t)=v'e^{-\gamma t}$$
$$\sigma_{xx}(t)=\eta^2\gamma^{-2}(2\gamma t-3+4e^{-\gamma t}-e^{-2\gamma t})$$
$$\sigma_{xv}(t)=\eta^2\gamma^{-1}(1-e^{-\gamma t})^2$$
$$\sigma_{vv}(t)=\eta^2(1-e^{-2\gamma t}) \tag{3-182}$$

3.8 势阱中的布朗粒子的扩散

克莱默斯（Kramers）首次使用福克—普朗克方程计算了穿越势阱的逃逸速率，故称为克莱默斯逃逸速率。考虑布朗粒子处于势阱中，势阱的深度（高度）为 ΔV。势能最大值的位置坐标为 x_{max}，最小值的坐标为 x_{min}，如图3-1所示，则有：

$$\Delta V=V(x_{max})-V(x_{min}) \tag{3-183}$$

仅讨论简单情形：扩散系数远小于势垒高度 $\Delta V/D\gg1$，且扩散系数 D 是常数。此时通过势阱顶端 x_{max} 处的几率流很小，而且势阱中的密度分布随时间的变化亦很小。此种稳态的小几率流近似地独立于随机坐标 x，和用标度

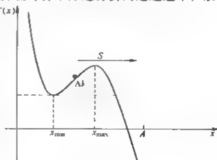


图3-1

变换后的势函数 $\Phi(x) = V(x)/D$ 并由稳定解的形式积分得到：

$$S = -De^{-V(x)/D}\frac{\partial}{\partial x}[e^{V(x)/D}W(x,t)] \tag{3-184}$$

变形上式考虑势阱中的某点 A 与势能最低点 x_{min} 区间的积分，则得到：

$$D[e^{V(x_{min})/D}W(x_{min},t) - e^{V(A)/D}W(A,t)] = S\int_{x_{min}}^{A} e^{V(x)/D}\mathrm{d}x \tag{3-185}$$

考虑 $x = A$ 处的几率密度为 0（A 处对应自由粒子的空间，此处的粒子已不被约束而是被拉走）则得到：

$$S = \frac{De^{V(x_{min})/D}W(x_{min},t)}{\int_{x_{min}}^{A} e^{V(x)/D}\mathrm{d}x} \tag{3-186}$$

如果势阱足够深，则布朗粒子逃逸的可能性极小，扩散范围亦不大，因此在势阱底部具有稳定分布：

$$W(x,t) = W(x_{min},t)e^{-(V(x)-V(x_{min}))/D} \tag{3-187}$$

在势阱底部 (x_2,x_1) 区间内在时间 t 时刻发现粒子的概率为：

$$p = \int_{x_1}^{x_2} W(x,t)\mathrm{d}x = W(x_{min},t)e^{V(x_{min})/D}\int_{x_1}^{x_2} e^{-V(x)/D}\mathrm{d}x \tag{3-188}$$

对于小的扩散系数 D，式 3-187 的值在离开 x_{min} 时变得很小；则布朗粒子被局限在 x_{min} 邻域，因此分布在此邻域无特别结构。

因为逃逸速率 R 乘以概率密度即为几率流，所以：

$$\frac{1}{R} = \frac{p}{S} = \frac{1}{D}\int_{x_1}^{x_2} e^{-V(x)/D}\mathrm{d}x\int_{x_1}^{A} e^{V(x)/D}\mathrm{d}x \tag{3-189}$$

上式中第一项积分的贡献主要来自 x_{min} 的邻域，而第二项积分的主要贡献来自于 x_{max} 的邻域。于是可以将式 3-189 的两项积分分别在势阱的顶端 x_{max}、底端 x_{min} 处作泰勒展开：

$$V(x) = V(x_{min}) + \frac{1}{2}V''_{xx}(x_{min})(x - x_{min})^2$$

$$V(x) = V(x_{max}) - \frac{1}{2}V''_{xx}(x_{max})(x - x_{max})^2 \tag{3-190}$$

将积分的边界拓展到无穷远处，则得到熟知的克莱默斯逃逸速率：

$$R_K = \frac{\sqrt{V''_{xx}(x_{min})|V''_{xx}(x_{max})|}}{2\pi}e^{[V(x_{max})-V(x_{min})]/D} \tag{3-191}$$

根据高斯积分的近似计算公式：

$$\begin{aligned}&\int_{-\infty}^{\infty}\exp[-ax^2 + bx^3 + cx^4]\mathrm{d}x\\ &\approx\int_{-\infty}^{\infty}\left[e^{-ax^2}\left(1 + bx^3 + cx^4 + \frac{b^2x^6}{2}\right)\right]\mathrm{d}x\\ &=\sqrt{\frac{\pi}{a}}\left(1 + \frac{3c}{4a^2} + \frac{15b^2}{16a^3}\right)\end{aligned} \tag{3-192}$$

于是得到改进的逃逸速率：

$$R = R_K \left\{ 1 - D \left[\frac{V^{(4)}(x_{max})}{8[V''(x_{max})]^2} - \frac{V^{(4)}(x_{min})}{8[V''(x_{min})]^2} + \frac{5[V'''(x_{max})]^2}{24[f''(x_{max})]^3} + \frac{5[V'''(x_{min})]^2}{24[f''(x_{min})]^3} \right] + O(D^2) \right\} \tag{3-193}$$

使用式 3-193 将十分有利于数值计算。

4 涨落耗散理论

爱因斯坦的扩散理论和朗之万方程揭示了系统的宏观性质和现象与系统的微观涨落和外部扰动有着密切的内在联系。介质分子对布朗粒子的碰撞作用体现在两个方面。一个是对运动着的布朗粒子施加均匀的非对称（逆运动方向）的黏滞摩擦；另一个是对任意粒子的空间各向同性的随机涨落力。黏滞摩擦与随机涨落力之间有着密切的联系。要知道驱动系统宏观的本质所在，就必须明白微观的随机涨落的机制。涨落耗散理论的建立和发展，正使得这一目标逐渐得以实现。涨落耗散理论是一个关于微观的随机过程与宏观系统的宏观物理量之间的内在联系的理论。涨落耗散理论表明，系统内部的涨落由系统平衡态的物理参量函数或该函数的谱函数所表征，外界对平衡系统的扰动，最终表现为系统内部的涨落。由此，涨落耗散理论揭示了热力学噪声产生的本质。

历史上人们在对非平衡统计系统研究时，都是从玻耳兹曼理论这一基石出发的。随着20世纪60年代久宝（Kubo）等人的突出贡献，才使得已具有很相当历史的涨落耗散理论在非平衡统计力学中具有广泛的基础地位。在早期，爱因斯坦、奈奎斯特（Nyquist）、昂萨格（Onsarer）开启了耗散涨落理论的先河。尔后，凯伦（Callen）、维尔顿（Welton）、格林（Green）、泰克豪斯（Takahashi）等发展了该理论。在20世纪60年代中后期，久宝(Kubo)提出了涨落耗散定理，使涨落耗散理论完备地发展到了一个崭新的高度，使统计动力学的完善和广泛的应用具有了坚实的基础。

本章遵循历史发展的路径，较为全面地介绍涨落耗散理论。

4.1 爱因斯坦关系

爱因斯坦在1905年的《热的分子运动论所要求的静液体中悬浮粒子的运动》一文中就已经指出，布朗粒子的黏性摩擦应该与布朗粒子的扩散系数相关联，这种关联遵循以下方程：

$$D = \frac{k_B T}{m\gamma} \tag{4-1}$$

式中，D 为扩散系数是标度扩散性质的一个重要参量；m 为粒子质量；T 为环境热浴的温度；k_B 为玻耳兹曼常数；γ 为黏滞系数。在外场 $V(x)$ 的作用下，布朗粒子做定向漂移，漂移速度为：

$$v_d = -\frac{dV(x)}{m\gamma dx} \tag{4-2}$$

漂移与扩散相迭加，产生的净粒子流为：

$$I(x) = -D\frac{\partial F(x)}{\partial x} + u_d F(x) \tag{4-3}$$

式中 $F(x)$ 是在位置 x 处的粒子浓度，在平衡态下该函数具有玻耳兹曼分布的形式。在系统满足爱因斯坦关系式 4-1 时，平衡态下的净流为零。

从宏观角度上看，布朗粒子的空间分布密度的不稳定，导致试验所观测到的扩散现象；而从微观上看，密度的空间变化实质上是布朗粒子的无规则运动所造成的结果。考虑布朗粒子在一维空间的运动情形，在一定的初始条件（边界）下，在 t 时刻布朗粒子在空间的分布可由通常的扩散方程式 2-7 给出。扩散系数 D 由布朗粒子在非稳定态条件的扩散过程所确定。设扩散系数定义为：

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{\langle [x(t) - x(0)]^2 \rangle}{2} \tag{4-4}$$

上式中的平均是对系统所有粒子的平均。对经典粒子而言，有

$$x(t) - x(0) = \int_0^t v(\tau) \mathrm{d}\tau \tag{4-5}$$

因此根据扩散系数 D 的定义有

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{2t}\int_0^t \mathrm{d}t_1 \int_0^t \langle v(t_1)v(t_2)\rangle \mathrm{d}t_2 = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t}\int_0^t \mathrm{d}t_1 \int_0^{t-t_1} \langle v(t_1)v(t_1+\tau)\rangle \mathrm{d}\tau$$

$$= \int_0^\infty \langle v(t_0)v(t_0+t)\rangle \mathrm{d}t \tag{4-6}$$

可以合理地假设稳定态的速度分布与初始条件无关，即所有的初始分布均要过渡到稳定态（热力学第二定律）：

$$\lim_{t\to\infty} \langle v(t_0)v(t_0+t)\rangle = 0 \tag{4-7}$$

于是爱因斯坦关系可以写为：

$$\mu = \frac{1}{m\gamma} = \frac{D}{\mathrm{k_B}T} = \frac{1}{\mathrm{k_B}T}\int_0^\infty \langle v(t_0)v(t_0+t)\rangle \mathrm{d}t \tag{4-8}$$

如此一来，产生摩擦的黏滞系数、表征扩散（位移）的扩散系数均关联到了布朗粒子的速度涨落，这正是涨落耗散定理的一种形式。

4.2 经典朗之万方程与随机力

本节从朗之万方程的形式出发，根据布朗运动的特征，分析得到随机力的内在本质。我们把一维情形无外场作用的朗之万方程的形式写为：

$$m\dot{v}(t) = -m\gamma v + \xi(t) \tag{4-9}$$

在此我们要一再强调，介质分子对布朗粒子的碰撞作用用随机力来表示。为方便计，对随机力 $\xi(t)$ 作如下两条假设：(1) 随机力遵循高斯过程。实质上介质分子对布朗粒子的碰撞是均匀的、彼此独立的大数作用，而且介质分子的质量远小于布朗粒子的质量，因此介质分子的运动时间的标度远小于布朗粒子的运动时间的标度。所以从统计理论的中心极限定理可知，这种作用所对应的随机变量是遵循高斯分布的；因此本假设在此是合理的。(2) 随机力的关联时间很短，遵循马尔可夫过程，其自相关函数可以表示为：

$$\langle \xi(t_1)\xi(t_2)\rangle = 2\pi G_R \delta(t_1 - t_2) \tag{4-10}$$

式中，G 为常数。作此假设是因为介质分子对布朗粒子的作用时间相对于布朗粒子的运动的时间标度而言，是极其短暂的，在较小的宏观标度时间内将产生极大数量的碰撞。因此在宏观标度下的这种碰撞之间可以认为没有关联，具有马尔可夫特征。

布朗粒子在速度空间中的跃迁几率函数为：$P(v,t|v_0,t_0)$，表征布朗粒子从状态（v_0，t_0）转换到(t,v) 状态。函数 P 遵循初始条件为 $P(v,t_0|v_0,t_0)=\delta(v-v_0)$ 的福克—普朗克方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}P=\frac{\partial}{\partial v}\left(D_v\frac{\partial}{\partial v}+\gamma v\right)P \tag{4-11}$$

式中，D_v速度空间中的扩散系数，定义为：

$$D_v=\frac{1}{m^2}\int_0^\infty\langle\xi(t_0)\xi(t_0-t)\rangle\mathrm{d}t \tag{4-12}$$

假设布朗粒子是在热平衡的介质中运动，它在速度空间中的分布应该满足麦克斯韦分布：

$$\lim_{t\to\infty}P(v,t|v_0,t_0)=C\exp\left[-\frac{mv^2}{\mathrm{k_B}T}\right] \tag{4-13}$$

也就是说方程式 4-13 的稳定解必须要服从麦克斯韦分布，这也是概率理论中的中心极限定理的要求。在布朗粒子满足麦克斯韦分布的条件下，对于高斯分布，从福克—普朗克方程知应有以下关系：

$$D_v=\frac{\gamma\mathrm{k_B}T}{m} \tag{4-14}$$

于是由速度空间的扩散系数的定义式 4-12 可得：

$$m\gamma=\frac{m^2D_v}{\mathrm{k_B}T}=\frac{1}{\mathrm{k_B}T}\int_0^\infty\langle\xi(t_0)\xi(t+t_0)\rangle\mathrm{d}t \tag{4-15}$$

从式 4-15 可以清楚地看出，噪声的关联与热浴的状态和结构（宏观上表现为黏滞）有密切的关系，或者说噪声的强度（随机力的涨落）由环境热浴所确定。式 4-15 正是涨落耗散定理的完整表示。

以上所讨论的是自由布朗粒子所受噪声的情况。而当布朗粒子存在有外力场的空间运动时，其所受到的噪声与哪些因素有关呢？考查存在外力时的朗之万方程：

$$\dot{x}=v$$

$$m\dot{v}=-m\gamma v-\frac{\partial V}{\partial x}+\xi(t) \tag{4-16}$$

在高斯过程和无时间关联的高斯白噪声假设下，跃迁概率 $P(x,v,t|x_0,v_0,t_0)$ 所满足初始条件下的福克—普朗克方程具有以下形式：

$$\left(\frac{\partial}{\partial t}+v\frac{\partial}{\partial x}-\frac{\partial}{m\partial x}\frac{\partial}{\partial v}\right)P=\frac{\partial}{\partial v}\left(D_v\frac{\partial}{\partial v}+\gamma v\right)P$$

$$P(x,v,t_0|x_0,v_0,t_0)=\delta(x-x_0)\delta(v-v_0) \tag{4-17}$$

方程式 4-17 的稳定解满足于以下的规范形式：

$$\lim_{t\to\infty}P(x,v,t\mid x_0,v_0,t_0) = C\exp\left[-\frac{(mv^2/2)+V(x)}{k_BT}\right] \tag{4-18}$$

由此分布仍然得到式 4-14，式 4-15 的结论，即噪声的关联强度仅仅取决于环境热浴的结构和特征。实际上，在讨论存在力场的朗之万方程时所作的假设就已经暗示了布朗粒子运动中所受到的随机力是独立于外力场的。

通常情况下，稳定过程 $\xi(t)$ 的功率谱由维纳-钦欣定理（关联函数的傅里叶变化）给出：

$$G_\gamma(\omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\xi(t_0)\xi(t+t_0)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-19}$$

这意味着随机变量 $\xi(t)$ 可以由相空间的傅里叶谱所表示（傅里叶逆变换）：

$$\xi(t) = \int_{-\infty}^{\infty}\tilde{\xi}(\omega)e^{i\omega t}d\omega$$

$$\langle\tilde{\xi}(\omega)\tilde{\xi}(\omega')\rangle = G_\gamma(\omega)\delta(\omega-\omega') \tag{4-20}$$

这意味着随机变量的关联函数具有如下的形式：

$$\langle\xi(t_1)\xi(t_2)\rangle = \iint_{-\infty}^{\infty}\langle\tilde{\xi}(\omega)\tilde{\xi}(\omega')\rangle e^{i(\omega t_1+\omega' t_2)}d\omega d\omega' = \int_{-\infty}^{\infty}G_\gamma(\omega)e^{i\omega(t_1-t_2)}d\omega \tag{4-21}$$

实际上，极短关联时间的噪声式 4-10 的功率谱是一个常数，在分布函数归一化后，常数变为 1。此情形的随机力（噪声）通常被说为具有白谱。在白谱情形，涨落耗散关系可以表示为：

$$G_R = \frac{mk_BT}{\pi}\gamma$$

$$\langle\xi(\omega)\xi(\omega')\rangle = \frac{mk_BT\gamma}{\pi}\delta(\omega-\omega') \tag{4-22}$$

涨落耗散定理表明了随机力必然存在功率谱，而功率谱即意味着能量的转换或输送，且由黏滞系数确定。由此可以清楚地看出，系统的黏滞或一般意义下的阻力，具体地表征了外界对系统所做的功耗散为系统的微观的热力学能量的一种途径。

4.3 广义朗之万方程

在白噪声和恒定黏滞系数的条件下的布朗运动遵循经典的朗之万方程。此时在平衡态下，考虑经典朗之万方程降阶的形式解（速度表达式）和白噪声的关联形式，并简单地考虑到速度与噪声的关联为零，则速度关联函数可以写为：

$$\langle v(t_0)v(t_0+t)\rangle = \langle v^2\rangle e^{(-\gamma|t|)} \tag{4-23}$$

考虑平衡态条件下速度的二阶矩与时间无关，对上式关于时间求一阶导数有：

$$\frac{d\langle v(t_0)v(t_0+t)\rangle}{dt} = -\gamma\langle v(t_0)v(t_0+t)\rangle \quad t>0 \tag{4-24}$$

同时，在平衡态下不同初始时刻的速度关联应该相同，因此有：

$$\frac{d\langle v(t_0)v(t_0+t)\rangle}{dt_0} = 0 \tag{4-25}$$

而平衡态的速度 $v(t)$ 是定态过程，因此有：

$$\langle v(t_0)v(t)\rangle = 0 \tag{4-26}$$

式4-23 与式4-26之间存在着显著的矛盾。这个矛盾来自于式4-23的经典的理想化模型，这意味着需要对理想化的模型进行更实际的修正。由于短时间或高频碰撞是分子运动的主要特征，因此在实际的动力学系统中，短时间或高频的动力学关联成为了主要特征。而式4-23 并不满足这种碰撞短时或高频特征。式4-26则是理想化的短时、高频的结论。

考察一般的情况，布朗粒子的质量并不远大于介质分子的质量。此时布朗粒子的运动时间标度与介质分子的运动时间标度可以相比拟，呈现了低频碰撞的特征。如此一来，随机力之间将会出现时间的关联（而高频碰撞时的时间关联可忽略）。在此情况下，要满足平衡态的特征式4-26，我们必须要求黏滞系数于时间相关。而实际上在低频碰撞时，相对于布朗粒子的时间标度（可观察粒子的时间量）与碰撞的时间间隔的标度相近，则黏滞阻尼在随时间而发生变化。因此将黏滞系数作为时间关联的函数是合理的。

考虑黏滞系数与时间相关以及存在外力场的影响，广义的朗之万写为如下形式：

$$\dot{v}(t) = -\int_0^t \gamma(t-t')v(t')\mathrm{d}t' + \frac{1}{m}[\xi(t) + F(t)] \tag{4-27}$$

上式中的 $\gamma(t)$ 是与时间相关联的黏滞系数，对应黏滞阻尼的衰减效应；$F(t)$ 是外力；$\xi(t)$ 是时间相关的随机力。假设在各向同性的介质空间中，关于粒子数的随机力平均为零：

$$\langle \xi(t)\rangle = 0 \tag{4-28}$$

并且，速度与随机力无关联：

$$\langle v(t_0)\xi(t)\rangle = 0, \quad t > t_0 \tag{4-29}$$

由于通常只考虑外力的线性效应，因此随机力与外力也是没有关联的。在此情形，随机力的性质完全由系统所经历的过程确定。

如果存在的外力 $F = F_0\cos(t) = Re[\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}]$，代入方程式4-27并取平均得：

$$\frac{\mathrm{d}\langle v(t)\rangle}{\mathrm{d}t} = -\int_{-\infty}^t \gamma(t-t')\langle v(t')\rangle\mathrm{d}t' + Re\left\{\frac{F_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}}{m}\right\} \tag{4-30}$$

利用傅里叶变换的性质，由上式顺序实施傅里叶和逆傅里叶变换可以得到：

$$\langle v(t)\rangle = Re\{\mu(\omega)F_0\mathrm{e}^{\mathrm{i}\omega t}\} \tag{4-31}$$

式中 $\mu(\omega)$ 定义为：

$$\mu(\omega) = \frac{1}{m(\mathrm{i}\omega + \gamma(\omega))}$$

$$\gamma(\omega) = \int_0^\infty \gamma(t)\mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\mathrm{d}t \tag{4-32}$$

在无外场情形，由式4-27，式4-29得到速度关联函数的傅里叶变换：

$$\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\omega t}\langle v(t_0)v(t_0+t)\rangle\mathrm{d}t = \langle v^2\rangle\frac{1}{\mathrm{i}\omega + \gamma(\omega)} \tag{4-33}$$

以至于引入的函数 $\mu(\omega)$ 具有以下关系：

$$\mu(\omega) = \frac{1}{m\langle v^2\rangle}\int_0^{\infty}\langle v(t_0)v(t_0+t)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-34}$$

应用能量均分定律 $m\langle v^2\rangle = k_BT$ 上式则可写为：

$$\mu(\omega) = \frac{1}{k_BT}\int_0^{\infty} v(t_0)v(t_0+t) + dt \tag{4-35}$$

此式在相空间描述了涨落（速度关联）与环境热浴之间的关系，称为涨落-耗散第一定理。同样从 $F=0$ 出发，由广义的朗之万方程，利用速度与随机力无关联，且 $\langle \dot{v}(t)v(t+t_0)\rangle = -\langle v(t)\dot{v}(t+t_0)\rangle$，对加速度的时间关联的傅里叶变换进行分布积分；得到如下关系：

$$m\gamma(\omega) = \frac{1}{m\langle v^2\rangle}\int_0^{\infty}\langle \xi(t)\xi(t+t_0)\rangle e^{-i\omega t}dt_0 = \frac{1}{k_BT}\int_0^{\infty}\langle \xi(t)\xi(t+t_0)\rangle e^{-i\omega t}dt_0 \tag{4-36}$$

此式称涨落耗散第二定理，暗示了随机力的功率谱为：

$$\langle \xi(\omega)\xi(\omega')\rangle = \frac{k_BT}{\pi}m\gamma(\omega)\delta(\omega-\omega') \tag{4-37}$$

4.4 线性响应理论

设系统在外力 $F(t)$ 作用下的哈密顿量为 H，系统在 H 的限制下运动和演化。考虑长时近似，即外力的作用时间足够长，系统经长时演化后达到稳定平衡态。设系统中布朗粒子的密度分布函数为 W，则系统的演化可由刘维方程表示：

$$\frac{\partial W(x,t)}{\partial t} = iL_tW(x,t) \tag{4-38}$$

式中的刘维算符 iL_t对应微扰哈密顿 H_t：

$$H_t = H + H_{ext} = H - A\cdot F(t) \tag{4-39}$$

式4-39 中第二项中的 A 是力 $F(t)$ 导致的动力学量。在经典动力学中，刘维算符定义为：

$$iL_t = -\sum\left(\frac{\partial H_t}{\partial p}\frac{\partial}{\partial q} - \frac{\partial H_t}{\partial q}\frac{\partial}{\partial p}\right) \equiv iL + iL_{ext} \tag{4-40}$$

式中 p、q 是广义坐标和动量，iL、iL_{ext}是对应 H、H_{ext}的刘维算符。刘维算符由 W 所对应的哈密顿所定义：

$$iLW = \frac{1}{i\hbar}(HW - WH) \tag{4-41}$$

方程式4-41 在初始条件 $W(-\infty) = W_e = Ce^{-\beta H}, \beta = \frac{1}{k_BT}$ 和在外力的幂级数展开的一阶近似下的解形式为：

$$W(t) = W_e + \Delta W(t) + \cdots$$

$$\Delta W(t) = \int_{-\infty}^{t} e^{i(t-t')L}iL_{ext}(t')W_e dt' \tag{4-42}$$

系统对力的响应可以由一定的物理量 B 的变化来体现，用分布积分或迹的循环性质

得到：

$$\Delta\bar{B}(t) = \mathrm{Tr}B(p,q)\Delta W(t)$$

$$\mathrm{Tr}\cdots = \int \mathrm{d}p\cdots\mathrm{d}q\cdots \tag{4-43}$$

式中，Tr 意指经典力学中的相空间的积分或熟知的量子力学中的迹的算符，因此式 4-43 可以方便地变换为如下形式：

$$\Delta\bar{B}(t) = \int_{-\infty}^{t} F(t')\mathrm{Tr}W_e[A(0),B(t-t')]$$

$$B(t) = e^{-iLt}B = B(p_t,q_t) = e^{\frac{iHt}{\hbar}}Be^{-\frac{iHt}{\hbar}} \tag{4-44}$$

式中，$\Delta\bar{B}(t)$ 则表示相函数的动力学变化。而在经典力学中，$B(p_t,q_t)$ 则是遵循哈密顿运动方程 $\dot{p}_t = -\frac{\partial H}{\partial q_t}, \dot{q}_t = -\frac{\partial H}{\partial p_t}$，满足一定初始条件（$p_0 = p, q_0 = q$）的相点运动的值。式 4-44 的第二式是量子力学中的海森堡算符。而积分号中的方括号表示泊松括号，在经典力学中的形式为：

$$[A(0),B(t)] = \Sigma\left\{\frac{\partial A(p,q)}{\partial q}\frac{\partial B(p_t,q_t)}{\partial p} - \frac{\partial A(p,q)}{\partial p}\frac{\partial B(p_t,q_t)}{\partial q}\right\} \tag{4-45}$$

而量子的泊松括号则为：

$$[A(0),B(0)] = \frac{A(0)B(t) - B(t)A(0)}{i\hbar} \tag{4-46}$$

定义响应函数：

$$\varphi_{BA}(t) = \mathrm{Tr}W_e[A(0),B(t)] = \langle[A(0),B(t)]\rangle$$

或写成

$$\varphi_{BA}(t) = \mathrm{Tr}[W_e,A(0)]B(t) \tag{4-47}$$

式中，Tr 为求迹算符，于是方程式 4-44 可写成：

$$\Delta\bar{B}(t) = \int_{-\infty}^{t} F(t)\varphi_{BA}(t-t')\mathrm{d}t' \tag{4-48}$$

方程式 4-48 表示了外力的线性响应 $\Delta\bar{B}(t)$ 表现为延迟效应的重叠。而响应函数则表示了系统对于 $t=0$ 时刻外输入 $F(t)$ 引起的 t 时刻系统的响应。这种响应可由泊松括号的内容看出。如果在 $t=0$ 时刻输入单位力时，系统的相点是（p，q），于是在相空间中产生的位移（Δp，Δq）为：

$$\Delta p = -\int\frac{\partial H_{ext}}{\partial q}\mathrm{d}t = \frac{\partial A}{\partial q},\quad \Delta q = \int\frac{\partial H_{ext}}{\partial p} = -\frac{\partial A}{\partial p} \tag{4-49}$$

此位移导致的在 t 时刻的相函数的变化为：

$$\Delta B(t) = \Sigma\left\{\frac{\partial B}{\partial p}\Delta p + \frac{\partial B}{\partial q}\Delta q\right\} = \Sigma\left\{\frac{\partial A(0)}{\partial q}\frac{\partial B(t)}{\partial p} - \frac{\partial A(0)}{\partial p}\frac{\partial B(t)}{\partial q}\right\} \tag{4-50}$$

因此式 4-47 给出的响应函数刚好等于所有的初始相位分布的平均的变化。式 4-51 第二式的量子表示意味着输入力使得量 A 在一定的延迟时间后，作用在量 $B(t)$ 上使其发生改变。

式 4-47 第二式的物理意义是：初始时刻分布所有变化的平均是由输入力引起的。对于周期力 $F(t) = Re(F_0 e^{i\omega t})$，这种力引起的响应量为：

$$\Delta \bar{B}(t) = Re[X_{BA}(\omega) F_0 e^{i\omega t}] \tag{4-51}$$

引入量 X_{BA} 定义为：

$$X_{BA}(\omega) = \int_0^\infty \varphi_{BA}(t) e^{-i\omega t} dt = \int_0^\infty \langle \mathrm{Tr}[A(0), B(t)] \rangle e^{-i\omega t} dt$$

$$= \int_0^\infty \mathrm{Tr}[W_e, A] B(t) e^{-i\omega t} dt \tag{4-52}$$

在经典力学中，在稳定态的初始条件下，有如下关系：

$$[W_e, A] = -\beta W_e [H, A] = \beta W_e \dot{A} \tag{4-53}$$

上式对应的量子方程为：

$$[W_e, A] = \int_0^\beta W_e \dot{A}(-i\hbar\lambda) d\lambda \tag{4-54}$$

$\dot{A}$ 是 A 在 $t = 0$ 时刻的时间导数，可以表示为虚时间的海森堡算符，具有对易关系：

$$\dot{A} = [A, H] = \frac{1}{i\hbar}(AH - HA) \tag{4-55}$$

引入规范关联函数的表示：

$$\langle X; Y \rangle = \frac{1}{\beta} \int_0^\beta \mathrm{Tr} W_e e^{\lambda H} X e^{-\lambda H} Y d\lambda \tag{4-56}$$

于是式 4-55 导致了如下关系：

$$\langle [X(0), Y(t)] \rangle = \beta \langle \dot{X}(0); Y(t) \rangle \tag{4-57}$$

于是式 4-53 可以写为：

$$X_{BA}(\omega) = \beta \int_0^\infty \langle \dot{A}(0); B(t) \rangle e^{-i\omega t} dt \tag{4-58}$$

至此我们较为详细地讨论了由外界作用而导致的系统的哈密顿的响应，此响应引起了系统热浴状态的改变，从而使系统内的涨落产生相应的变化。

4.5 涨落耗散定理

从上一节的讨论可以看到，系统对外界的响应更直接地关系到规范关系式 4-56 而不是其他种类的相关函数。我们可以将随机变量 $X(t)$ 的功率谱定义为规范功率谱或者对称功率谱：

$$\tilde{P}_x^c(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \langle X(t); X(t+\tau) \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau$$

$$\tilde{P}_x^s(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty \langle \{X(t); X(t+\tau)\} \rangle e^{-i\omega\tau} d\tau \tag{4-59}$$

如果随机变量的傅里叶谱为：

$$\tilde{X}(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^\infty X(t) e^{-i\omega t} dt \tag{4-60}$$

则规范关联函数和对称关联函数分别表示为：

$$\tilde{P}_x^c(\omega)\delta(\omega-\omega') = \langle \tilde{X}(\omega);\tilde{X}(\omega')\rangle$$

$$\tilde{P}_x^s(\omega)\delta(\omega-\omega') = \langle \{\tilde{X}(\omega);\tilde{X}(\omega')\}\rangle \tag{4-61}$$

式中的对称关联函数定义为：

$$\langle\{XY\}\rangle = \mathrm{Tr}\left[\frac{1}{2}W_e(XY+YX)\right] \tag{4-62}$$

式 4-61 所定义的功率谱是正的实数。

对任意给定的两个量子力学量，通常是不对易的，也就是 $\langle X(0)Y(t)\rangle \neq \langle Y(t)X(0)\rangle$。这两种平均的傅里叶谱有以下关系：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle X(0)Y(t)\rangle e^{-i\omega t}dt = e^{\beta\hbar\omega}\int_{-\infty}^{\infty}\langle Y(t)X(0)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-63}$$

上式可以容易地根据能量表象的矩阵元表示出来：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle[X(0),Y(t)]\rangle e^{-i\omega t}dt = \frac{\omega}{iE_\beta(\omega)}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\{X(0)Y(t)\}\rangle e^{-i\omega t}dt$$

$$E_\beta(\omega) = \frac{1}{2}\hbar\omega\coth\left(\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right) \tag{4-64}$$

很清楚，E_β表示了谐振子的平均能量。对上式利用式 4-58 的关系，得到：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\langle X(0);Y(t)\rangle e^{-i\omega t}dt = \frac{1}{\beta E_\beta(\omega)}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\{X(0)Y(t)\}\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-65}$$

特别地，当 $X=Y$ 时，得到对称关联的功率谱与规范关联功率谱之间的关系：

$$\tilde{P}_x^c(\omega) = \frac{1}{\beta E_\beta(\omega)}\tilde{P}_x^s(\omega) \tag{4-66}$$

从式 4-43、式 4-65 和式 4-66 出发，可以得出系统引入量 $X_{BA}(\omega)$ 中的耗散部分与相应物理量的关联谱之间的关系。利用式 4-64 和式 4-65 得到：

$$X'_{BA}(\omega) = \frac{\omega}{2iE_\beta(\omega)}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\{X(0)Y(t)\}\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-67}$$

如果 $\Phi_{BA}(t)$ 仅是时间的函数，X'_{BA} 是耗散，而且定义：

$$X''_{BA}(\omega) = \frac{\omega}{2E_\beta(\omega)}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\{X(0)Y(t)\}\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-68}$$

在 $\Phi_{BA}(t)$ 是奇函数和 $X''_{BA}(\omega)$ 是耗散的前提下，线性响应表示为 $X_{BA}(\omega) = X'_{BA}(\omega) - iX''_{BA}(\omega)$。式 4-67，式 4-68 通过因子 $E_\beta(\omega)$ 而包含了量子效应。

以上的这种耗散和关联谱之间的关系也称为涨落耗散定理，它是涨落耗散定理在相空间中的描述。而式 4-52，式 4-58 则是涨落耗散定理的准确表示，因为这两个方程通常被用于量子以及经典系统，前者用于经典系统的描述，后者则用于量子系统的描述。下面进一步讨论简单的布朗粒子的运动。

对于给定的周期力 F，布朗粒子的平均速度由相空间位移确定，相空间的位移表示为：

$$\mu(\omega)=\beta\int_0^{\infty}\langle v(0);v(t)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-69}$$

这是涨落耗散第一定理的形式，与经典极限的涨落耗散第一定理式4-34相一致。在$B=v$，$A=x$，$H_{ext}=-xF$时，由式4-49得到：

$$\mu(\omega)=\frac{1}{m\langle v;v\rangle}\int_0^{\beta}\langle v(0);v(t)\rangle e^{-i\omega t}dt$$

$$=\frac{1}{k_BT}\int_0^{\beta}\langle v(0);v(t)\rangle e^{-i\omega t}dt=\beta\int_0^{\beta}\langle v(0);v(t)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-70}$$

从而我们得到相空间的第一涨落耗散定理的表述。

考虑$v(t)$为一广义随机过程，由广义的朗之万方程描述。首先写出在外力F作用下的平均运动速度的运动方程的形式：

$$m\langle\dot{v}(t)\rangle=-m\int_{-\infty}^{t}\gamma(t-t')\langle v(t')\rangle dt'+F(t) \tag{4-71}$$

从上式出发，考虑周期力的条件，由周期力导致的运动表示为式4-31和式4-32：

$$\langle v(t)\rangle=Re[\mu(\omega)F_0e^{-i\omega t}]$$

$$\mu(\omega)=\frac{1}{m(i\omega+\gamma(\omega))}$$

假设系统处于平衡态，则随机过程$v(t)$由随机力$\xi(t)$所确定。在无外力作用时的随机动力学方程为：

$$m\langle\dot{v}(t)\rangle=-m\int_{-\infty}^{t}\gamma(t-t')\langle v(t')\rangle dt'+\xi'(t) \tag{4-72}$$

由于$v(t)$是定态的，则随机力$\xi'(t)$亦必须是定态的。方程式4-73导致了以下随机里的傅里叶谱与速度位移谱之间的关系：

$$\mu(\omega)=\frac{1}{m(i\omega+\gamma(\omega))}\xi(\omega) \tag{4-73}$$

使用莱斯方法（Rice Method），我们得到速度和随机力之间规范谱关联为：

$$P_v^c(\omega)=\frac{P_\xi^c(\omega)}{m^2[i\omega+\gamma(\omega)]^2} \tag{4-74}$$

由于函数$\langle v(0);v(t)\rangle$是时间表象的，因此，由$\mu(\omega)$的表达式和式4-74可以得到关系：

$$mRe[\gamma(\omega)]=Re[\mu(\omega)^{-1}]=\frac{\beta}{2}P_\xi^c(\omega)=\frac{\beta}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\langle\xi'(0);\xi'(t)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-75}$$

从而得到：

$$Re[\mu(\omega)]-\frac{\beta}{2}\int_{-\infty}^{\infty}\langle v(0);v(t)\rangle e^{i\omega t}dt=\frac{\beta}{2}P_v^c(\omega) \tag{4-76}$$

由于式4-75的$\gamma(\omega)$取实部，因此隐含了如下关系：

$$m\gamma(\omega)=\int_0^{\infty}\langle\xi'(0);\xi'(t)\rangle e^{-i\omega t}dt$$

或者

$$m\gamma(t) = \beta\langle\xi'(0);\xi'(t)\rangle \tag{4-77}$$

因此，黏滞阻尼 $\gamma(t)$ 与随机力的规范关联相联系起来了。

我们在第三节中的广义朗之万方程中的随机力 $\xi(t)$ 与此处的随机力 $\xi'(t)$ 之间有所不同，但是可以由以下关系联系起来：

$$\xi(t) = \xi'(t) - m\int_{-\infty}^{t_0}\gamma(t-\tau)v(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{4-78}$$

由关联函数的讨论式 4-36，式 4-37（涨落耗散第二定理），可知 $\xi'(t)$、$\xi(t)$ 具有以下关系：

$$\langle\xi'(t_0);\xi'(t_0+t)\rangle = \langle\xi(t_1);\xi(t_1+t)\rangle \tag{4-79}$$

因此式 4-77 具有如下形式：

$$m\gamma(\omega) = \beta\int_0^{\infty}\langle\xi(t_0);\xi(t+t_0)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-80}$$

此式是涨落耗散第二定理的表述。虽然 $\xi'(t)$ 是定态的，但是 $\xi(t)$ 却是非定态的，它取决于初始时间 t_0。总而言之，我们可以认为广义朗之万方程式 4-27 表示了由式 4-73 描述的通过随机力导致的线性响应的涨落耗散第二定理。这意味着随机力是客观存在的，这种客观的存在有如电磁场中的电压：随机涨落的“热压”导致了布朗粒子运动的“热流”。

4.6 力的关联

广义朗之万方程描述了经典布朗粒子的动力学特征。从广义朗之万方程可以看出，布朗粒子所受到的总的作用包含有外力、对称的黏滞阻尼、非对称的随机涨落力。在无外力作用时，随机力等于总力 $F(t)$ 减去黏滞阻尼。用朗之万方程可以很清楚地看到这种关系：

$$F(t) = m\dot{v}(t) = -\int_0^t m\gamma(t-t)v(t')dt' + \xi(t) \tag{4-81}$$

通过下面的讨论，可以很容易地得到上式中总力和随机力之间的关系。力之间的关联函数的傅里叶谱函数为：

$$\gamma_t(\omega) = \frac{\beta}{m}\int_0^{\infty}\langle F(t_0);F(t_0+t)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-82}$$

对于驱动力是周期力，由涨落耗散第一定理和力的线性响应关系，我们可以得到布朗粒子的速度平均的傅里叶谱：

$$\mu(\omega) = \frac{1}{m\langle v;v\rangle}\int_0^{\beta}\langle v(0);v(t)\rangle e^{-i\omega t}dt = \frac{1}{k_BT}\int_0^{\beta}\langle v(0);v(t)\rangle e^{-i\omega t}dt$$

$$= \beta\int_0^{\beta}\langle v(0);v(t)\rangle e^{-i\omega t}dt \tag{4-83}$$

对上式分部积分，得到：

$$m\mu(\omega) = \frac{1}{i\omega} - \frac{\gamma_t(\omega)}{(i\omega)^2} \tag{4-84}$$

在分部积分时考虑到关系 $\langle v(t);\dot{v}(t)\rangle = 0, \langle v(t),\ddot{v}(t)\rangle = -\langle\dot{v}(t);\dot{v}(t)\rangle$。由以上

关系和力的关联的傅里叶变换，得到：

$$\int_0 \langle F(t_0); F(t_0+t)\rangle e^{-i\omega t}dt = m\langle v(t_0); v(t_0)\rangle \frac{i\omega\gamma(\omega)}{i\omega+\gamma(\omega)} \tag{4-85}$$

于是得到下列关系：

$$\gamma(\omega) = \frac{i\omega\gamma_i(\omega)}{i\omega-\gamma_i(\omega)}, \quad \gamma_i(\omega) = \frac{i\omega\gamma(\omega)}{i\omega+\gamma(\omega)}$$

$$\frac{1}{\gamma(\omega)} = \frac{1}{\gamma_i(\omega)} - \frac{1}{i\omega} \tag{4-86}$$

上式中的两种表达式显示了力之间的不同的关联行为。在低频时关联关系为 $\gamma(\omega)$ ~ 有限值，$\gamma_i(\omega)$ ~ $i\omega$。而在高频时，$\gamma(\omega) \approx \gamma_i(\omega)$。对于低频极限，我们将随机变量限制在任意的时间间隔内的取值均有限，因此其关于时间的一阶导数的时间平均为零（无时间关联）。

在许多实际问题中，一个是两次碰撞之间的关系时间（弛豫时间）τ_r，另一个是微观的碰撞时间 τ_c，这两者在数量级上有极大的不同：

$$\tau_r \gg \tau_c \tag{4-87}$$

例如，宏观的粒子在受到离散、稀疏的碰撞时，其两次碰撞间的弛豫时间（被碰撞的两次速度改变之间）τ_r 远长于一次碰撞过程的碰撞时间 τ_c。同样地，理想的布朗粒子在受到周围的介质分子碰撞时，其速度的改变的弛豫时间与单分子碰撞的时间相比，其数量级也是巨大的；只不过离散的随机碰撞是局域和瞬时的，而介质中的碰撞则是微弱和连续的。

在满足条件式 4-65 时，对于低频极限具有以下关系：

$$\frac{1}{\tau_r} = \gamma(0) = \gamma \tag{4-88}$$

相当于碰撞是连续作用时，稳定态下的黏滞系数为常数。通常情况下，力的关联为：

$$\gamma_i(\omega) \sim \gamma, \quad \gamma \ll \omega \ll \omega_c = \frac{1}{\tau_c} \tag{4-89}$$

对于高频情形，力的关联的形式为：

$$\gamma_i(\omega) \sim \gamma(\omega) \sim \frac{\beta\langle F; F\rangle}{mi\omega} \tag{4-90}$$

而低频极限的力的关联为：

$$\gamma(0) = \frac{1}{\tau_r} = \frac{\beta}{m}\int_0^t \langle F(t); F(t+t_0)\rangle dt_0 \tag{4-91}$$

4.7 量子布朗运动的主要特征

在 20 世纪 20 年代早期量子力学诞生后，奈奎斯特（Nyquist）在 1928 年的文献里，从经典的平衡定律出发，通过环境能量 $k_B T$，使用谐振子的热力学的平均量子能量偏离零点能的贡献首次引入了量子力学噪声。奈奎斯特对零点能的偏离的解释，成为了凯伦-维尔顿（Callen Welton）的开创性工作的本质。凯伦-维尔顿的工作将爱因斯坦、奈奎斯特、简生（Johnson）的关系归结到量子效应，即创造性地在平衡态系统中将量子涨落与响应函数联系起来，形成了量子涨落耗散定理。毫无疑问，在众多的纳米级和微观的生物系统

中，量子涨落成为了主要的噪声之源。正因如此，我们才可以在热力学第一定律的约束下用各种方法构造量子布朗运动。在此特别强调，热力学噪声在任何时候都必须服从凯伦-维尔顿的量子涨落耗散定理，这也是热力学第二定律和量子细致平衡原理的本质。除了平衡的方法外，对量子噪声和量子布朗运动的描述还有几种方法：驱动与时间关联的和量子耗散系统的函数积分方法；量子朗之万（算符）近似；随机图；随机概念的薛定谔方程。

4.7.1 量子涨落耗散定理及其含义

在 1951 年，凯伦-维尔顿证实了平衡涨落和耗散运输系数之间的关键性联系，指出了量子涨落耗散关系控制了真实的彼此独立的粒子状态。凯伦-维尔顿的工作主要集中在以下两点：

（1）把经典的奈奎斯特公式归纳到量子情形；

（2）量子力学标题下的磁导率被关联到对称的关联函数的谱密度。

对于一维的自由粒子，根据线性响应理论，与共轭的动力学算符 A 耦合的经典力 $F(t)$ 的作用量导致了算符 B 的可观测量的期望值的改变为：

$$\langle \delta B(t) \rangle = \int_{-\infty}^{t} \chi_{BA}(t-s)F(s)\mathrm{d}s \tag{4-92}$$

这里，$\delta B(t) = B(t) - \langle B \rangle_0$ 表示无外力时热平衡平均 $\langle B \rangle_0$ 的微分。系统的反应包含在响应函数 $\chi_{BA}(t)$ 之中的耗散部分：

$$\chi_{BA}^{d}(t) = \frac{1}{2\mathrm{i}}[\chi_{BA}(t) - \chi_{AB}(-t)] \tag{4-93}$$

这里值得注意的是，只有当 $A=B$ 满足时，耗散部分 $\chi_{BA}^{d}(t)$ 与复数值的磁导率 $\chi_{BA}(t)$ 的傅里叶谱 $\tilde{\chi}_{BA}(\omega)$ 的虚部相一致。

量子的涨落可以用平衡的关联函数描述：

$$C_{AB}(t) = \langle \delta B(t) \delta A(0) \rangle_{\beta} \tag{4-94}$$

上式中反转温度 $\beta = 1/\mathrm{k_B}T$。由于算符 $B(t)$、$A(0)$ 通常是不对易的，因此关联函数是复数域上的函数。根据线性响应理论，由于关联函数的反对称部分是直接地与响应函数相联系的，则对称的关联函数的幂律谱为：

$$S_{AB}(t) = \frac{1}{2}\langle \delta B(t)\delta A(0) + \delta A(0)\delta B(t) \rangle \tag{4-95}$$

响应函数的耗散部分的傅里叶谱为：

$$\tilde{S}_{BA}(\omega) = \hbar\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2\mathrm{k_B}T}\right)\tilde{\chi}^{d}(\omega) \tag{4-96}$$

这个结果是涨落耗散定理的量子表示，它关系到响应的耗散部分 $\tilde{\chi}_{BA}(\omega)$ 的谱密度 $\tilde{S}_{BA}(\omega)$ 的涨落描述。

根据奈奎斯特、简生的思想，我们考虑由于电压改变 δV 而导致的电路中的响应电流 δI。这暗示了 $B=I$，由于电压耦合到了电量，因此 $A=Q$。电路的响应由 $\delta I(\omega)=$

$Y(\omega)\delta V(\omega)$ 所确定，这里的导纳 $Y(\omega)$ 与磁导率$\chi_{IQ}(\omega)$ 是相 ·致的。作为结论，$I = \dot{Q}$，对称的涨落流的幂律谱为：

$$\tilde{S}_{II}(\omega) = \mathrm{i}\omega\tilde{S}_{IQ}(\omega) \tag{4-97}$$

以至于我们可以得到：

$$S_{II}(\omega) = \hbar\omega\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)Re\tilde{Y}(\omega) = 2\left[\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}\right]Re\tilde{Y}(\omega) \tag{4-98}$$

在高温极限 $k_BT \gg 1$ 下，回到奈奎斯特-简生的结果，也就是：

$$\tilde{S}_{II}(\omega) \to 2k_BTRe\tilde{Y}(\omega) \tag{4-99}$$

对于欧姆电阻的马尔可夫极限 $\tilde{Y}(\omega) = 1/R$，结果简化为 $\tilde{S}_{II}(\omega) = 2k_BT/R$。这种量子的描述已经被奈奎斯特在 1928 年的文献的最后章节里所预见。然而，奈奎斯特所使用的是普朗克的原本的表达式，这个表达式导致的仅仅是呈现在式 4-98 中的第二个等式的第二个贡献。奈奎斯特丢掉了产生于真空能量的第一项，而真空能量项已经由普朗克在 1911 年发表的文献中显现出来。

另外，在量子的极限 $k_BT \ll \hbar\omega$ 条件下，我们得到 $\tilde{S}_{II} \to \hbar\omega Re\tilde{Y}(\omega)$。特别地，这一极限下的结果暗示，在一般情形的涨落流的谱的零频成分的权重为零，并没有体现红外发散。

我们不能够特别地强调，量子涨落耗散关系式 4-96 和对应的隐含内容对于任意孤立、封闭的量子系统是有效的。因此，上面简化的全相空间的动力学映像了简化描述的表现出耗散的开放的量子系统，在映像的动力学中，这些关系仍然是有效的。

4.7.2 阻尼谐振子中的量子耗散

在众多的量子系统中，能够写出严格的解析解的系统是十分稀少的。阻尼谐振子系统是一个最简单的、开放的、可以写出严格解析解的系统；通过建立描述环境自由度耦合（这个环境中的能量输运是不可逆的，因此形成耗散）的微观模型，来解决这个问题。另外，线性的阻尼谐振子允许我们在能级现象上选择性地处理。这一近似与经典的过程紧密联系起来，在前面讨论的经典过程中，阻尼是通过增加经典动力学方程中的正比于速度的运动力项而引入。

在经典情形，存在线性黏滞的线性谐振子的运动由方程确定：

$$m\ddot{q} + m\int_{-\infty}^{t}\gamma(t-s)\dot{q}(s)\mathrm{d}s + m\omega_0^2q = 0 \tag{4-100}$$

式中，m, ω_0, q 分别表示量子布朗粒子的质量、谐振子频率、坐标变量。在电子电路的例子中，阻尼核函数 $\gamma(t)$ 具有记忆，其时间的傅里叶谱表示为 $\tilde{\gamma}(t)$，将对应频率关联的导纳。在特别的欧姆摩擦情形，对应 $\tilde{Y}(\omega) = 1/R$，阻尼力正比于谐振子的速度，于是运动方程写为：

$$m\ddot{q} + m\gamma\dot{q} + m\omega_0^2q = 0 \tag{4-101}$$

根据埃伦费斯特（Erenfest）定理，如果我们把坐标变量 q 变换为期望值，则方程式 4-100 满足量子体系。可以证明，量子动力学中的磁导率与经典情形的表达式相一致：

$$\tilde{\chi}_{qq}(\omega) = \frac{1}{m} \cdot \frac{1}{-\omega^2 - i\omega\tilde{\gamma}(\omega) + \omega_0^2} \tag{4-102}$$

响应函数直接导致了位置自关联函数的反对称部分 $C_{qq}(t)$ 。由此可以讨论根据式 4-95 所定义的对称部分 $S_{qq}(t)$ 。正如朗之万方程和福克—普朗克方程中所讨论的结果，具有线性阻尼的线性系统表示了稳定的高斯过程，以至于所有的高阶关联函数均可以表示为二阶的关联函数。另外，包含了动量算符 p 的平衡态的关联函数，通过平均 $p = m\dot{q}$ 而简化为位置的关联函数。因此，阻尼谐振子的动力学完整地被响应函数所描述，即式 4-102 的傅里叶谱和对称函数 $S_{qq}(t)$ 。

在欧姆阻尼的条件 $\tilde{\gamma}(\omega) = \omega$ 下，从涨落耗散定理式 4-96 可以得到位置自关联函数的严格解。实际上，逆傅里叶变换式 4-96，则回到时间范畴的由极点所确定的关联函数。动力学磁导率的耗散部分导致了 4 个极点，$\omega = \mp(\bar{\omega} \mp i\gamma/2)$，$\bar{\omega} = (\omega_0^2 - \gamma^2/4)^{1/2}$，这 4 个值在所有温度下，对关联函数 $S_{qq}(t)$ 均有贡献。在足够低的温度下，双曲余切在 $\omega = \mp i v_n$ 的极值点变得尤为重要，这里 $v_n = 2\pi n/\hbar\beta$ 为松原频率。在对式 4-96 的逆傅里叶变换的环路积分完成后，得到自关联函数的对称部分：

$$S_{qq}(t) = \frac{\hbar}{2m\bar{\omega}} \cdot \exp\left(-\frac{\gamma}{2}|t|\right) \cdot \frac{\sinh(\hbar\beta\bar{\omega})\cos(\bar{\omega}t) + \sin(\hbar\beta\gamma/2)\sin(\bar{\omega}|t|)}{\cosh(\hbar\beta\bar{\omega}) - \cos(\hbar\beta\gamma/2)} - \frac{2\gamma}{m\beta}\sum_{n=1}^{\infty} \frac{v_n \exp(-v_n|t|)}{(v_n^2 + \omega_0^2)^0 - \gamma^2 v_n^2} \tag{4-103}$$

在高温极限下，上式中的第二项为零，而第一项导致了经典的关联函数。这一项的量子关联关系到在 $\hbar\omega_0/k_B$ 的阶的温度或较此温度为低的温度。这些关联可以从量子主方程的近似的弱耦合理论获得。然而，在温度 $\hbar\gamma/4\pi k_B$ 以下，有另外一个体系，这里的第二项可以初始化为小量，它将控制关联函数的长时行为。在零温度极限下，这一点变得更为突出，因为式 4-103 的第二项中的指数函数求和到了代数的长时行为：

$$S_{qq}(t) = -\left(\frac{\hbar\gamma}{\pi m\omega_0^4}\right)t^{-2} \tag{4-104}$$

这是关于依赖于初始条件细节的阻尼谐振子的恰当解。尽管零温度极限的代数递减结果可以在较低点被观测到，但是在指数前的时间间隔内的有限温度以时间常数 v_1 开始衰减。在低温条件下，除 γ 之外的通常的时间标量的增加导致了量子衰退假设的缺陷和允许比 γ 更长的关联时间标量的衰减。

如果我们感兴趣的仅仅是作用在希尔伯特空间中的谐振子的任意算符在平衡态的期望值，最有效的方法就是知道简化的密度矩阵。类似于动力学的参量的平均，简化的密度矩阵仅仅依赖于位置和动量的二阶矩 $\langle q^2\rangle_\beta, \langle p^2\rangle_\beta$ 。平衡态的密度矩阵必须取如下的形式：

$$\rho_\beta(q,q') = \frac{1}{(2\pi\langle q^2\rangle)^{1/2}} \cdot \exp\left[-\frac{(q+q')^2}{8\langle q^2\rangle_\beta} - \frac{\langle p^2\rangle_\beta}{\hbar^2}(q - q')^2\right] \tag{4-105}$$

于是可以计算出二阶矩的结果：

$$\langle q^2\rangle_\beta = \frac{1}{M\beta}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{1}{\omega_0^2+v_n^2+|v_n|\hat{\gamma}(|v_n|)} \tag{4-106}$$

$$\langle p^2\rangle_\beta = \frac{M}{\beta}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}\frac{\omega_0^2+|v_n|\hat{\gamma}(|v_n|)}{\omega_0^2+v_n^2+|v_n|\hat{\gamma}(|v_n|)} \tag{4-107}$$

式中，$\hat{\gamma}(v_n)$ 表示阻尼核函数的拉普拉斯谱。

我们注意到，对于严格的欧姆阻尼，动量的二阶矩式 4-107 表现出对数发散，这一发散可以通过引入有限的记忆于阻尼动力学中而消去。对于与环境的有限耦合，也就是有限的阻尼强度 γ，简化的密度矩阵式 4-105 明显地不同于相同温度下的规范的密度矩阵 $\exp(-\beta H_s)$，指数因子中的 H_S 表示无阻尼谐振子的哈密顿量。

为了从规范的密度矩阵导出简化的密度矩阵，我们根据与环境的有限耦合，考虑引入位置的二阶矩的修正。将位置的二阶矩关于阻尼强度 γ 展开，得到欧姆阻尼的形式：

$$\frac{\langle q^2\rangle_\beta(\gamma)}{\langle q^2\rangle_\beta(\gamma=0)} = 1+\frac{\gamma}{\pi\omega_0}\Delta_q + O(\gamma^2) \tag{4-108}$$

$$\Delta_q = \frac{\hbar\beta\omega_0}{2\pi}\cdot\frac{\mathrm{Im}\psi'\left(\mathrm{i}\frac{\hbar\beta\omega_0}{2\pi}\right)}{\coth\left(\frac{\hbar\beta\omega_0}{2}\right)} \tag{4-109}$$

式中，ψ' 表示函数的一阶导数，修正量 Δ_q 就是我们得到量子体系中在极限条件 $k_BT \ll \hbar\omega_0$ 下的极为重要的修正。在经典体系中，对于规范密度矩阵，这一修正是可以忽略的。修正量作为温度的函数如图 4-1 所示，图中弱耦合时位置的二阶矩 $\langle q^2\rangle_\beta$ 的修正 Δ_q 被描述为温度 T 的函数。从图中的曲线走势看，对于 $k_BT \gg \hbar\omega_0$，修正量趋于零，因此可以忽略。

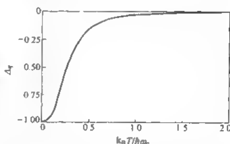


图 4-1

为了保证动量的二阶矩式 4-107 有限，必须要求有时间记忆的阻尼核函数有限或等价的环境模型谱的截断频率 ω_D 有限。在温度远高于截断频率的条件下（$k_BT \gg \hbar\omega_D$），如果 $\omega_D \gg \omega_0\gamma$，则在弱耦合情形的规范密度矩阵的修正将是有限的。

修正的简化密度矩阵和规范密度矩阵之间的差异也反映在配分函数中。不用环境的特殊的微观模型，我们也可以通过广义的位置的二阶矩来获得阻尼谐振子的配分函数。广义的位置坐标的二阶矩为：

$$\langle q^2\rangle_\beta = -\frac{1}{m\beta\omega_0}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\omega_0}\ln(Z) \tag{4-110}$$

上式导致了乘积形式的配分函数：

$$Z = \frac{1}{\hbar\beta\omega_0}\prod_{n=1}^{\infty}\frac{v_n^2}{v_n^2+v_n\hat{\gamma}(v_n)+\omega_0^2} \tag{4-111}$$

如果把配分函数与能量状态的密度联系起来，配分函数的性质就会变得更加明显。配分函数与能量状态密度之间的关系表示为：

$$Z(\beta) = \int_0^\infty \rho(E)\exp(-\beta E)\mathrm{d}E \tag{4-112}$$

式 4-111 中的因子 $\left(\frac{1}{\hbar\beta\omega_0}\right)^{-1}$ 根据状态 $(\hbar\omega_0)^{-1}$ 的平均密度能够被解释为如图 4-2 所示的点线，由式 4-112 的逆关系所定义的状态密度，对于 $\gamma = 0.1\omega_0$ 的弱阻尼谐振子表现为在能量 $\varepsilon_0 + n\hbar\omega_0$ 邻域的宽峰。基态能 ε_0 的 delt 函数并没有直接地显示出来。点线表示了状态的平均密度。

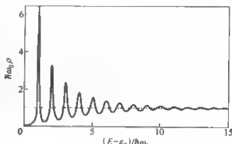


图 4-2

进一步地注意到对于严格的欧姆阻尼配分函数是发散的。然而，我们可以看到，这个发散完全是由于在欧姆表象中的基态能量 ε_0 的发散。相反的，对于具有高频截断谱密度的热浴，基态能量 ε_0 有限。对于很高的截断频率，确定状态密度的配分函数的极点可以由以下条件所确定：

$$v_n^2 + \gamma v_n + \omega_0^2 = 0 \tag{4-113}$$

产生了状态密度的这些极点，对于弱阻尼，展现了很窄的峰，这与费米的黄金规则是相一致的。图 4-2 所描述的是 $\gamma/\omega_0 = 0.1$ 的一个例子。附带说明，基态的 delt 峰被忽略。随着阻尼的增加，峰变宽，以至于对于足够强的阻尼，相当平凡的状态密度导致了相对于平均状态密度而言，随能量增加而密度减少。

4.7.3 非线性量子系统中的耗散——广义的量子朗之万方程

对于非线性系统，前面所讨论的结论不再适用。特别地，第二阶的关联函数再也不足以完全地描述阻尼系统。对于量子耗散系统的描述，一个可以选择的途径是来自于系统的哈密顿，但是由于力的时间关联不存在（这意味着能量守恒），因此这种途径的选择似乎不切实际。然而，只要认识到耗散产生于不同自由度之间的耦合，根据系统的哈密顿，就可以直接构造阻尼量子系统。

对于由涨落控制的统计动力学的描述，通常采用的是广义主方程方法和广义朗之万方程方法。这些方法在热平衡系统中得到了很好的发展。应用所设计的算符技术，导致了获取公式方程的清晰的两种方法，这就是关于简化密度矩阵的变化率的非线性的广义的量子朗之万方程和广义的量子主方程。

要逼近具有确定温度 T 的独立的平衡态，两种描述途径的等价性并不十分的清晰。在这里，涨落力占据了十分重要的地位，由涨落力直接给出了等价性，例如相应的任意高阶的平均的累积。这一点并不被普遍接受，而普遍接受的是严格地讨论前两项的累积也即是平均和自关联。在此要说明，我们对广义主方程和相应的广义朗之万方程之间的联系知道甚少。

对于服从量子布朗噪声的量子耗散系统的动力学，可以通过系统响应与谐振子热浴之

间的耦合而得到。可以写出总的哈密顿为：

$$H = \frac{p^2}{2M} + V(q,t) + \sum_{i=1}^{N}\left[\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i\omega_i^2 x_i^2}{2} - qc_i x_i + q^2\frac{c_i^2}{2m_i\omega_i^2}\right] \tag{4-114}$$

式中，前两项描述了质量为 M 的粒子在与时间关联的势 $V(q,t)$ 中的一般运动的系统。求和则包含了 N 坐标谐振子的哈密顿，该谐振子以强度 c_i 与系统产生双线性耦合。求和式中的最后一项仅与系统的坐标有关，表示了势的重振化项，这要求保持势 $V(q,t)$ 为一势阱。系统与环境自由度的弱耦合早在20世纪60年代就开始了研究，而到了80年代，才将此方法应用到强阻尼系统。

从式4-114的哈密顿出发，可以真实地构造耗散。要得到外自由度的海森堡运动方程的解，我们导出简化系统的运动算符方程，称之为量子朗之万方程。该方程表示为：

$$M\ddot{q}(t) + M\int_{t_0}\gamma(t-s)\dot{q}(s)\mathrm{d}s + \frac{\mathrm{d}V(q,t)}{\mathrm{d}q} = \xi(t) \tag{4-115}$$

方程中的阻尼核函数有记忆特征：

$$\gamma(t) = \gamma(-t) = \frac{1}{M}\sum_{i=1}^{N}\frac{c_i^2}{m_i\omega_i^2}\cos(\omega_i t) \tag{4-116}$$

而方程中的朗之万随机力算符表示为：

$$\xi(t) = -M\gamma(t-t_0)q(t_0) + \sum_{i=1}^{N}c_i\left(x_i(t_0)\cos(\omega_i[t-t_0]) + \frac{p_i(t_0)\sin(\omega_i[t-t_0])}{m_i\omega_i}\right) \tag{4-117}$$

广义的量子朗之万方程首先由麦格林斯基（Magalinski）提出，起点是将式4-114的哈密顿中的势的重振化项略去而得到的简化的哈密顿。

从式4-116可以看出，力算符直接依赖于热浴的位置算符和动量算符的初始条件 $x_i(t_0)$、$p_i(t_0)$。因此总系统的初始状态确定了热浴算符和系统自由度的统计性质，从而使得力算符 $\xi(t)$ 成为了随机算符。在此，这里要强调说明：随机力算符不仅仅是依赖于热浴算符，而且还依赖于系统的初始位置 $q(t_0)$。所以，对于完全确定的简化动力学，确定的初值是十分重要的；初值也确定了量子朗之万随机力的统计性质。很清楚，为了具有随机力的特征，随机力算符 $\xi(t)$ 必须是无偏的，也就是说关于所有时间的平均为零。此外，量子的朗之万噪声将构造出关于时间均匀关联的稳态过程。

定义辅助随机力 $\eta(t)$ 为：

$$\eta(t) = \xi(t) + M\gamma(t-t_0)q(t_0) \tag{4-118}$$

这里，仅仅包含热浴算符。根据新定义的辅助随机力，量子朗之万方程不再假设为原本的广义朗之万方程。因为辅助随机力包含了非均匀项 $\gamma(t-t_0)q(t_0)$，这是一个初始的平移项。在摩擦核函数假设为欧姆形式 $\gamma(t)\to 2\gamma\delta(t)$ 时，马尔可夫极限下的初始平移项常常被忽略。对于自由关联的初始条件，总的初始密度矩阵由 $\rho_T = \rho_S(t_0)\rho_{\mathrm{bath}}$ 给出，$\rho_S(t_0)$ 是系统的初始密度矩阵。热浴的密度矩阵单独地呈现规范的平衡，也就是：

$$\rho_{\mathrm{bath}} = \frac{1}{N}\exp\left(-\beta\sum_{i=1}^{N}\left[\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i}{2}\omega_i^2 x_i^2\right]\right) \tag{4-119}$$

这里的 N 表示归一化常数。

从统计的角度看，辅助随机力是稳定的高斯算符噪声满足下述关系：

$$\langle \eta(t) \rangle_{\rho_{bath}} = 0 \tag{4-120}$$

$$\begin{aligned} S_{\eta\eta}(t-s) &= \frac{1}{2}\langle \eta(t)\eta(s) + \eta(s)\eta(t) \rangle_{\rho_{bath}} \\ &= \frac{\hbar}{2}\sum_{i=1}^{N} \frac{c_i^2}{m_i \omega_i}\cos(\omega_i(t-s))\coth\left(\frac{\hbar\omega_i}{2k_B T}\right) \end{aligned} \tag{4-121}$$

作为噪声算符的值，其交换并不为零：

$$[\eta(t), \eta(s)] = -i\hbar\sum_{i=1}^{N} \frac{c_i^2}{m_i \omega_i}\sin(\omega_i(t-s)) \tag{4-122}$$

设初始位置的算符为 $q(t_0) = q_0$，对于噪声关联 $S_{\eta\eta}(t)$ 表达式 4-121 仍然成立。显然，这里的噪声关联是噪声力 $\xi(t)$ 所提供的平均，对应了包含移动谐振子的热浴密度矩阵。热浴的初始条件由新的密度矩阵 $\hat{\rho}_{bath}$ 给出：

$$\hat{\rho}_{bath} = \frac{1}{N}\exp\left(-\beta\sum_i\left[\frac{p_i^2}{2m_i} + \frac{m_i\omega_i^2}{2}\left(x_i - \frac{c_i}{m_i\omega_i^2}q_0\right)^2\right]\right) \tag{4-123}$$

在一些物理环境中，外自由度的微观模型是有效的，例如在谐振腔中的电磁场模型就担当了库的作用，或产生于约瑟芬生（Josephson）结中的准粒子通道的耗散等。在含有一个电阻的电子电路的例子中，人们可以使用经典的运动方程去获得阻尼核函数，因此而构造出环境。这种途径也可以用于构造约瑟芬生结的欧姆耗散，以研究其对于隧道过程的影响和描述超微结隧道的电荷动力学的外阻抗影响。

将系统接触到两个不同温度的热浴，就得到推广于非平衡态中的量子朗之万方程的图像。非平衡态中的量子朗之万方程的应用的最近事例是通过分子链的热传导问题，此过程中的分子链被耦合到两个不同的温度的热库。得到的结论是热流呈现了类似于电子输运的朗道公式：热流根据传输因子乘以对应的玻色函数的微分的结果而给出。

此外，量子朗之万方程的观点也可以扩展到与电子谐振相耦合的费米系统，或者说扩展到时间关联的驱动。此时的高斯量子噪声由费米消灭算符所构成。

如果总哈密顿式 4-114 中的势 $V(q,t)$ 不显示时间，则该哈密顿所确定的动力学关于时间的反转具有对称性。于是很快得到如下的结论：简化的动力学行为在时间反转时具有不变性。尽管量子朗之万方程已经被构造到允许描述量子耗散，但是这样的情形还必须成立的。因此，考察式 4-115 的量子朗之万方程的简化描述在时间反转时的有效性是十分有意义的。

给定初始时间 t_0，反转时间总计为减去时间 t，表示为 $t_0 - (t - t_0) = 2t_0 - t$。使用辅助随机力 $\eta(t)$，我们重构时间反转后的量子朗之万方程为：

$$\begin{aligned} &M\ddot{q}(2t_0 - t) + M\int_{t_0}^{2t_0 - t}\gamma(2t_0 - t - s)\dot{q}(s)\mathrm{d}s + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}V(q) \\ &= \xi(2t_0 - t) = \eta(2t_0 - t) - \gamma(2t_0 - t - t_0)q(t_0) \end{aligned} \tag{4-124}$$

进一步设置 $x(t) = q(2t_0 - t)$，可以看出：

$$\dot{x}(t) = -\dot{q}(2t_0 - t) \tag{4-125}$$

$$\tilde{x}(t) = \tilde{q}(2t_0 - t) \tag{4-126}$$

作变量变换 $u = 2t_0 - s$，量子朗之万方程式 4-114 表示为：

$$M\ddot{x}(t) + M\int_{t_0}^{t}\gamma(u - t)\dot{x}(u)\mathrm{d}u + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}V(q) = \xi(2t_0 - t) = \eta(2t_0 - t) - \gamma(t_0 - t)x(t_0) \tag{4-127}$$

注意到上式中的阻尼核函数是参量的偶函数，$\gamma(t-u) = \gamma(u-t)$，坐标变换后的初始位置为 $x(t_0) = q(t_0)$，对于满足关系 $\eta(2t_0 - t) = \eta(t), \xi(2t_0 - t) = \xi(t)$ 的随机力，我们得到上面的所有初动量的符号变化为 $p_t(t_0) \to - p_t(t_0)$。于是我们得出结论：时间反转的运动 $x(t) = q(2t_0 - t)$ 确实是服从量子朗之万方程式 4-114 的。这一结论在马尔可夫极限下仍然成立，实际上在该极限下，阻尼核函数可以写为 $\gamma(t-s) = 2\gamma\delta(t-s)$，在时间平均后，对称的 delt 函数被消去，上述结论自然成立。通过上面的讨论可知，对于所有的时间，量子朗之万方程在马尔可夫极限下可以写为：

$$M\ddot{q}(t) + \mathrm{sgn}(t - t_0)M\gamma\dot{q}(t) + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}q}V(q,t) = \xi(t) \tag{4-128}$$

式中，$\mathrm{sgn}(x)$ 为符号函数，表示变量 x 的符号。

以下的分析可以看出耗散作用。对于时间 $t > t_0$，关于坐标的简化动力学表现了在时间标量上的量子阻尼行为，这一行为由循环时间给出。而只要热浴是由足够多数量的自由度的谐振子所构成，这一循环时间将出现本质上的发散。

广义的非线性量子朗之万方程由于一些原因使其应用受到限制。此外，量子朗之万方程的应用带来一些难以捉摸的问题和缺陷，这些问题和缺陷在作近似处理时将会显现出来。这里有一些重要的特征需要强调：（1）量子朗之万方程式 4-114 是一个算符方程，对应的算符作用在热浴和系统的全希尔伯特空间。（2）系统和环境之间的耦合暗示了对于初始因子的全密度矩阵，存在时间演化的牵连；（3）结合量子布朗运动的对易性质式 4-122，我们发现位置算符 $q(t)$ 和动量算符 $p(t)$ 的简化动力学在所有的时间服从海森堡不确定关系。

上面讲到的第三个特征极为重要。例如非马尔可夫（色）高斯量子噪声具有实数值的关联 $S_{\xi\xi}(t) = S_{\xi\xi}(-t)$，不能被经典的非马尔可夫噪声简单代替；经典的非马尔可夫噪声完全服从于高斯量子噪声 $\xi(t)$ 的关联性质。这一类近似很清楚地并不满足系统自由度的坐标和共轭动量的对易性质。

面对此类的困难，人们想尽了各种方法使用对应的经典色噪声源，企图弱化量子特征。迄今为止，所得到的最接近的仅仅是半经典极限。

用量子朗之万方程的平均去研究非线性量子系统的量子摩擦遭遇到了极大的困难：非线性“禁止”了直接的解。因为这个解需要预先知道诸如平均值和关联函数这一类的统计性质。这些未知的非线性响应函数同时也阻碍了简化密度算符变化率的导出，也就是量子主方程关于开放量子系统的解。

这里存在一个很具体的问题，那就是作用于环境和系统的全希尔伯特空间的量子朗之万方程也需要与经典的广义朗之万方程相区别，这种区别的诠释存在困难。在目前的体系下，行为局限在具有经典高斯噪声性质的演化系统的空间状态的随机动力学有特别的优先

地位，这也是量子布朗运动理论的一个困难。

尽管量子噪声关联的微观表示已直接由式 4-121 给出，还要给出由宏观摩擦核函数 $\gamma(t)$ 单独所表示的量子噪声关联。宏观摩擦核函数的拉普拉斯谱可以用求和的形式给出：

$$\hat{\gamma}(z) = \frac{1}{2M}\sum_{i=1}^{N}\frac{c_i^2}{m_i\omega_i^2}\left[\frac{1}{z - i\omega_i} + \frac{1}{z + i\omega_i}\right],\quad Re(z) > 0 \tag{4-129}$$

借用熟知的关系 $\frac{1}{x + i0^+} = P\left(\frac{1}{x}\right) - i\pi\delta(x)$，得到：

$$Re[\hat{\gamma}(z = -i\omega + 0^+)] = \frac{\pi}{2M}\sum_{i=1}^{N}\frac{c_i^2}{m_i\omega_i^2}[\delta(\omega - \omega_i) + \delta(\omega + \omega_i)] \tag{4-130}$$

利用式 4-121 的平均，得到有用的关系：

$$S_{\xi\xi}(t) = S_{\eta\eta}(t) = \frac{M}{\pi}\int_0^{\infty} Re[\hat{\gamma}(-i\omega + 0^+)]\hbar\omega\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_BT}\right)\cos(\omega t)d\omega \tag{4-131}$$

在经典极限下，上式所述的关系对于独立的、具有密度 $\hat{\rho}$ 或 ρ 的热浴初值，简化到非马尔可夫爱因斯坦关系 $S_{\xi\xi}(t) = Mk_BT\gamma(t)$。关系式 4-131 绝不是显然的，它暗示了量子耗散是可以根据诸如摩擦核函数 $\gamma(t)$ 和温度这一类宏观量来构造。系统和热浴之间的另外一种耦合方案，通常不再用直接根据宏观输运系数的量子噪声关联表示。例如，系统和两能级系统热浴（自旋热浴）的耦合，就不同于谐振子热浴与系统的耦合。

注意，以下的这些特征不同于经典环境中的广义朗之万方程：量子噪声 $\xi(t)$ 与初位置算符相关联，这种关联特征 $\langle q(t_0)\xi(t)\rangle_{\hat{\rho}} \neq 0$ 来源于量子噪声的直接形式，而且只有在经典极限下，这种关联才为零。还应该注意到，系统-热浴相互作用的期望值在零温度下是有限的。这些特征说明了系统-热浴在绝对零度的耦合，通过零点涨落诱发了非零的脱散。

此外，初始移动项 $\gamma(t - t_0)q(t_0)$ 也表现在没有重整化势的哈密顿之中。将这个初值的贡献吸收于量子涨落 $\xi(t)$ 之中，这些变为稳定的涨落对应了热浴的初始密度算符 $\hat{\rho}_{bath}$，由式 4-123 所确定。然而，还应该注意到，对应于整个势阱中的平均和非移动的热浴密度算符 ρ_{bath}，量子涨落将变为非定态。

这里还应该值得指出，量子朗之万方程的初值项不应该与引入到量子主方程的初值项相混淆。在经典的简化动力学中，总是可以用对应的投影算符形式消去这个初值项-广义主方程中的非均匀贡献。按时间回归的解简化了概率性的真实的线性动力学。这一性质不适于简化的量子动力学。不能因数分解的贡献于量子主方程的系统和热浴初值，对于开放的量子动力学的时间解表现出真实的非线性性。

存在的更精妙之处需要指出，引人量子朗之万方程的摩擦的形式与经典的广义朗之万方程相同。特别地，时间关联的势导致了摩擦核函数在量子朗之万方程中具有不变性。与经典的马尔可夫情形不同，摩擦引人到相应的依赖于驱动时间标量的福克—普朗克动力学，这对于简化密度矩阵的广义量子主方程是不成立的。

量子朗之万方程的解显示了摩擦和势场时间依赖，这些依次决定了密度矩阵的统计性质。摩擦力引人到量子主方程是一种相当综合的方法，这已经由初始的耗散振动动力学所验证，这里的时间依赖的驱动引入到扩散的动能解控制了简化的密度算符或等价的维纳

(Wigner) 输运。

对于热浴由谐振子组成的双线性的系统-热浴相互作用，可以直接地积分出热浴自由度。只要热浴的自由度表现出线性性，如果系统部分的非线性的耦合被系统的动量或位置自由度算符值函数所代替，对于热浴谐振子的非线性耦合情形则可使用热浴自由度的消去法求解。这将导致摩擦核函数表现为非线性摩擦，但是热浴自由度的影响仍然具有严格的形式。

对于其他环境，关于非线性系统可以导出严格的量子朗之万方程。这种系统可以是自旋自由度的系统，该环境与系统的量子（玻色）振子系统通过交换作用哈密顿和系统哈密顿而实现相互作用，这是一种量子体系不被破坏的作用。这种情况对应了单纯的相移，表现在与热浴接触的自旋系统之中。

4.7.4 路径积分与影响作用量

描述耗散的一种最有效途径是基于量子力学的路径积分公式。量子力学的路径积分公式中的传播子表示为：

$$\left\langle q_f \middle| \exp\left(-\frac{i}{\hbar}Ht\right) \middle| q_i \right\rangle = \int_{q(0)=q_i}^{q(t)=q_f} D(q)\exp\left(\frac{i}{\hbar}S(q)\right) \tag{4-132}$$

这里的积分线覆盖了所有可能的路径，起点为 $(q_i,0)$，终点为 (q_f,t)。每条路径的权重由位相因子确定，其中包含了经典作用量。对于量子耗散系统的描述，必须认识到传播子和平衡态密度矩阵之间有相类似的关系：

$$\rho_\beta(q,q') = \frac{1}{Z_\beta}\int_{q(0)=q'}^{q(\hbar\beta)=q} D(q)\exp\left(-\frac{S^E[q]}{\hbar}\right) \tag{4-133}$$

式中，Z_β 是配分函数。相比较式 4-132 而言，式 4-133 被称为虚时间的路径积分，而前者则称为实时间的路径积分。在这两种路径积分之中，应注意区别所分别使用的作用量，前者为经典作用量，而后者则是所谓的欧拉作用量。欧拉作用量是通过变换势能项的符号为虚时间而得到。在虚时间中所讨论的运动是对应反转势的运动。

在路径积分公式中，经典力学和量子力学的联系表现得十分清晰。路径积分中的主要贡献产生于作用量的稳定点，也就是经典路径。在经典轨道附近，轨道的涨落结构对应量子效应。因此将广义的轨道划分为经典轨道和其周围的涨落轨道结构是十分有用的。把作用量关于涨落按幂级数展开到二阶项，即得到了主要的量子关联。在半经典近似下，高阶项常常被忽略，系统被演变成了严格的线性系统。

前面所得到的是忽略系统的外自由度的运动方程。在路径积分方法中，我们也可以使用类似的过程。环境的影响可以包含在影响作用量之中，而影响作用量却附加在系统的作用量之中。在虚时间系统中，影响作用量表示为：

$$S_{eff}[q] = -\frac{1}{4}\int_0^{\hbar\beta}\mathrm{d}\tau\int_0^{\hbar\beta}\kappa(\tau-\sigma)[q(\tau)-q(\sigma)]^2\mathrm{d}\sigma \tag{4-134}$$

上式中 κ 函数表示为：

$$\kappa(\tau) = \frac{M}{\hbar\beta}\sum_{n=-\infty}^{+\infty}|v_n|\hat{\gamma}(|v_n|)\exp(iv_n\tau) \tag{4-135}$$

式中，$\hat{\gamma}(z)$ 仍然表示阻尼核函数的拉普拉斯谱；而 v_n 则表示系统的 n 阶角频率；ω_n 为热浴的 n 阶角频率。影响作用量式 4-134 很清楚是非局域的，因此不能根据势函数来表示。如果式 4 114 哈密顿中势的重整化项被去掉，则式 4-134 中将会出现局域量的贡献。路径的自作用被式 4-134 所简化，通过核函数式 4-135 减退倒欧姆阻尼，仅是τ^{-2}的代数表达式，因此表现为长程作用。

由于环境耦合和量子效应，局域势的最小值也许是亚稳态的。相应地有两个摆脱机制：（1）高温时主要表现为热力学行为；（2）低温时主要表现为量子隧道效应。为了说明问题，定义立方势：

$$V(q) = \frac{M}{2}\omega_0^2 q^2\left(1 - \frac{q}{q_0}\right) \tag{4-136}$$

图 4-3 表示了立方势的势能曲线。在图中，选定势垒高度为：$V_b = (2/27)M\omega_0^2 q_0^2$，特别地，势垒的角频率 ω_b 等于势阱的角频率 ω_0。

如图 4-4 所示为用阿列纽斯曲线描述的衰减速率。亚稳态的衰减速率的阿列纽斯图是曲线从上至下所对应的阻尼强度依次为 $\gamma/2\omega_0 = 0, 0.5, 1$。由图看出，在所谓的穿越温度 T_0，左边的热力学区域和右边的量子区域存在明显的分界。对于强阻尼，热力学区域是比较大的，也即是说变得更加经典。

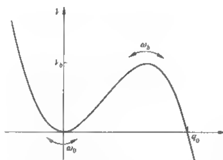


图 4-3

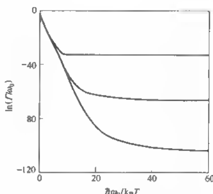


图 4-4

当耗散的实时过程的衰减存在时，考虑配分函数 Z_β 的虚时间的计算提供了简单的选择。由于三阶势式 4-136 没有下边界，因此配分函数 Z_β 没有严格的峰值。按照路径积分的观点，在势垒附近存在涨落模，这导致了函数空间的鞍点。关于这一困难，可以在快速下降方向执行积分而克服。在此，配分函数和自由能要求一个关系到衰减速率的虚部。

热力学区域和量子区域之间的转换，通过考虑反立方势中持续量为 $\hbar\beta$ 的可能的经典路径，根据路径积分的图像下是容易理解的。对于高温或短虚时间 $\hbar\beta$，唯一的经典解是常数解，势阱中为 $q=0$，而在势垒处为 $q_b = 2q_0/3$。考虑下述的正值解：

$$v_1^2 + |v_1|\hat{\gamma}(|v_1|) - \omega_0^2 = 0 \tag{4-137}$$

第二涨落模变得不稳定，这意味着存在新的经典解，这个新的解在势垒附近振荡。这个新

的解联系到量子隧穿，因此式4-137定义了穿越温度。由此，在欧姆近似下，穿越温度表示为：

$$T_0 = \frac{\hbar}{2\pi k_B}\left[\left(\frac{\gamma^2}{4} + \omega_b^2\right)^{1/2} - \frac{\gamma}{2}\right] \tag{4-138}$$

从上面的讨论知道，强阻尼导致了低穿越温度和小的量子区域，这使得系统更加经典化。在低温区域的耗散的量子衰减的直接特征是随温度而代数增进的衰减速率。对于低频的恒定摩擦行为欧姆环境，人们得到了前因子和影响作用量的通常的 T^2 增进关系，而影响作用量则主导着指数速率的增进式4-132和式4-133。

我们曾经利用简化的动力学系统强调热平衡态与时间反转系统（这是主要的细致平衡系统）的强关联，还指出了使用路径积分图像描述非线性和强摩擦过程的优点。对于微扰图像而言，处理系统-热浴耦合于低阶情形，也就是弱耦合主方程方法是十分优异的。在最近发展起来的强摩擦区域，根据量子斯莫罗可夫斯基方程的可选择描述是允许的。随之而来地使用所谓的旋转波近似也许还存在一些疑问，毫无疑问的使用仅仅局限于谐振环境的弱耦合区域。在此需要说明，旋转波近似暗示了在 γ^2 阶条件下的埃伦费斯特理论被破坏。很清楚，γ 作为小量仅仅在弱耦合区间成立，也就是 $\gamma \ll \omega_0$ 条件。ω_0^{-1} 表示相同类型的时间标度的系统动力学。同样地应用于失效的量子衰退理论：在以下三点条件下的影响依然可以是小量：（1）极弱的阻尼；（2）不是太低的温度，遵从 $k_B T \gg \hbar\gamma$；（3）不是太短的演化时间。

对于非线性的量子系统，广义的量子朗之万方程的讨论是严格的。然而，它的实际应用是特别地限制于线性系统，这个系统的响应可以被计算于封闭的形式。对于时间关联的线性系统，这也是一致的；该线性系统的响应仍然是线性的，虽然计算包含了使用数字的弗洛奎特（Floquet）理论。广义的非线性响应函数的知识的缺乏也困扰着对应的广义的主方程的计算。

从广义的非线性朗之万方程导出主方程的问题，或者是经典的色噪声的问题并没有得到解决。这也是一个特别的问题，它限制了各类变量的随机的薛定谔方程的实际应用。

5　布朗运动的连续时间无规行走描述

自爱因斯坦 1905 年的《热的分子运动论所要求的静液体中悬浮粒子的运动》一文发表后，其中所使用的描述布朗粒子运动的无规行走方法，标志着统计动力学的新开端。随后的半确定性的朗之万方程、奈奎斯特的线性响应理论、Kubo 的耗散涨落定理，使统计动力学发展到了一个辉煌时期。这个阶段的统计动力学理论，理想地解释了扩散的微观机制、实验现象和理论解释和谐地统一起来。然而随着实验技术的不断进步和研究领域的不断扩展，许多被揭示出来的实验现象却和这些经典的理论不相协调。这些实验现象诸如玻璃表面的液体扩散、湍流中的输运现象、有缺陷的晶格中的电子输运、核磁共振现象、生物细胞中的跨膜输运、蛋白质折叠、DNA 序的组合等。面对这些困难，人们又重回到理论框架的起点，重新反省物理模型；以至于近年来蒙特诺、维格那等人的工作，使统计动力学又从非确定论的角度发展到了一个新的层面；形成了较为完整的连续时间无规行走理论，较好地解释了诸如反常扩散这些经典统计动力学所难以解释的现象。

5.1　经典的随机行走模型

我们首先讨论古老的随机行走模型（爱因斯坦模型）。经典的无规随机行走是一个非连续过程，行走中存在一个停顿的间隔时间 τ，相当于介质分子的非对称、非均匀涨落作用碰撞在布朗粒子上，这种涨落在时间上是不连续的。考虑最简单情形是间隔时间恒定，即每行走两步之间的时间间隔 τ 相同。如果忽略行走过程中所用的时间，则布朗粒子从初始时刻开始，行走（跳跃）v 步后所用的时间为 $v\tau$。由于介质分子对布朗粒子的大数、均匀作用，因此不同布朗粒子的任意的两步跳跃之间可以认为是无关联的（彼此独立），而同一个布朗粒子的跳跃则是马尔可夫过程。如果布朗粒子每两次跳跃之间的空间位移为 r，那么布朗粒子在空间产生位移 r 的输运的概率密度（TPDF）（即布朗粒子在一次跳跃时间间隔上，产生位移为 r 的粒子数与总粒子数之比），表示为 $f(r)$。概率分布函数 $f(r)$ 是随机行走模型的特征或特征描述函数。

用 $n_v(x)$ 表示某个布朗粒子在初始条件 $n_0(x)=\delta(x)$ 时，经过第 v 步跳跃后在空间 x 处的概率密度。为方便起见，首先考虑一维的标量形式。由于跳跃过程中不同粒子的跳跃彼此独立，因此稳定态的空间的概率密度（PDF）可以很方便地寻求出来。实际上，对于稳定系统，PDF 不随时间变化，因此在时刻 $(v+1)\tau$ 在空间 x 处发现布朗粒子的 PDF 等于在时刻 $v\tau$，在空间位置 x' 的 PDF 乘以产生跳跃 $(x-x')$ 的 TPDF，对所有的空间位置 x' 求和（即某时刻处于 x 的布朗粒子的 PDF 是所有空间 x' 中的布朗粒子跳跃的结果），则有：

$$n_{v+1}=\int n_v(x')f(x-x')\mathrm{d}x' \tag{5-1}$$

由于时间的对称性 $(t=-t)$，逆过程与正过程等价。为方便计，可将上式用傅里叶

变换表示：

$$\tilde{n}_v(k)=\int n_v(x)e^{ikx}dx$$

$$\tilde{f}(k)=\int f(x)e^{ikx}dx \tag{5-2}$$

在此，用顶波浪符号表示傅里叶谱，用 k 表示傅里叶相空间变量。式 5-2 中的密度函数 PDF 的傅里叶谱称为随机行走的特征函数，而输运概率密度 TPDF 的傅里叶谱则称为随机行走的结构函数。

特征函数和结构函数具有以下的重要性质。设 $n(x)$ 是归一化的概率密度函数 PDF，其特征函数为 $\tilde{n}(k)$。根据特征函数的定义，它可以被解释为将指数因子视为随机变量时，该随机变量对空间分布的平均：

$$\tilde{n}(k)=\int n(x)e^{ikx}dx=\langle e^{ikx}\rangle \tag{5-3}$$

根据式 5-3，可以得到 PDF 的矩与特征函数在 $k=0$ 时的导数关系。由傅里叶变换的性质，可得归一化条件的 PDF 在原点（初始点）的值为：

$$\tilde{n}(k=0)=1 \tag{5-4}$$

于是在空间位置的一阶矩可以表示为：

$$\langle x\rangle=\int xn(x)dx=-i\frac{\partial}{\partial k}\int n(x)e^{ikx}dx\Big|_{k=0}=-i\frac{\partial}{\partial k}n(k) \tag{5-5}$$

推广到一般情形，p 个随机量乘积的一阶矩则表示为：

$$\langle x_{a1},x_{a2},\cdots,x_{ap}\rangle=i^p\frac{\partial^p}{\partial k_{a1}\partial k_{a2}\cdots\partial k_{ap}}\tilde{n}(k)\Big|_{k=0} \tag{5-6}$$

而特别地，对于空间位移的二阶矩（即方均位移，MSD（Mean Square Displacement））可以写为：

$$\langle x^2\rangle=-\frac{\partial}{\partial k}\frac{\partial}{\partial k}\tilde{n}(k)\Big|_{k=0} \tag{5-7}$$

根据傅里叶变换的性质，可以将第 $v+1$ 步时的空间密度用傅里叶谱表示为：

$$\tilde{n}_{v+1}(k)=\tilde{f}(k)\tilde{n}_v(k) \tag{5-8}$$

使用初始条件 $\tilde{n}_0(k)=1$（这是 δ 函数的傅里叶变换），得到递推关系：

$$\tilde{n}_1(k)=\tilde{f}(k),\quad \tilde{n}_2(k)=\tilde{f}(k)\tilde{f}(k)=[\tilde{f}(k)]^2,\quad \tilde{n}_v(k)=[\tilde{f}(k)]^v \tag{5-9}$$

对上式实施逆傅里叶变换，推广到三维情形，用上箭头表示三维矢量，最后得到三维空间中的 PDF 为：

$$n_v(\vec{x})=(2\pi)^{-3}\int[\tilde{f}(\vec{k})]^v e^{-i\vec{k}\cdot\vec{x}}d\vec{k} \tag{5-10}$$

式 5-10 是经典随机行走问题的完备解。由此可知，原则上只要知道空间结构函数 $\tilde{f}(\vec{k})$，即跃迁分布密度（TPDF）的傅里叶相空间形式，布朗粒子在空间的分布密度

(PDF）就可由式5-10积分出来。

在最简单情形，考虑布朗粒子在空间的随机行走是对称、各向同性的，此时的三维矢量式的PDF退化到标量形式。在一维情形，如果进一步简化到结构函数关于随机变量k是稳定分布的，则积分式5-10就可以数值计算出来。由概率理论知道，对于给定的正、实数a_1、a_2、a，如果结构函数是稳定的分布，则必有：

$$\tilde{f}(a_1k)\tilde{f}(a_2k) = \tilde{f}(ak) \tag{5-11}$$

而满足式5-11的结构函数应具有形式：

$$\tilde{f}(k) = \exp[-C|k|^{\beta}] \quad (0 < \beta \leq 2) \tag{5-12}$$

上式对β的限制是基于TPDF的正定性，如果不满足此限制TPDF函数$f(x)$将是不正定的，指数β称为lèvy指数。函数结构形如式5-12的分布称为lèvy分布。对于lèvy分布，具有以下的性质：

$$\prod_{m=1}^{J}\tilde{f}(a_m k) = \tilde{f}(ak) \tag{5-13}$$

因而有如下的组合定理：

$$a = \left(\sum_{m=1}^{J} a_m^{\beta}\right)^{1/\beta} \tag{5-14}$$

在$a_m = 1$的条件下，由上式可以得到：

$$[\tilde{f}(k)]^{v} = \tilde{f}(v^{1/\beta}k) \tag{5-15}$$

在结构函数是lèvy分布的条件下，第v步行走后布朗粒子的特征函数为：

$$\tilde{n}_v(k) = \exp(-vCk^{\beta}) \tag{5-16}$$

由于时间的周期性，上式中的v对应了行进时间。特征函数的位相因子正比于时间，经典的随机行走模型具有自相似性。

在lèvy分布中，当$\beta = 2$时，将退化到高斯分布。实际上，在$\beta = 2$时，对式5-16实施傅里叶逆变换，相应的分布函数是归一化的解析的高斯函数：

$$n_v(x) = \frac{1}{(4\pi vC)^{1/2}}\exp\left(-\frac{r^2}{4vC}\right) \tag{5-17}$$

由式5-17可得到一维的方均位移（MSD）：

$$\langle x^2 \rangle = 2Cv \tag{5-18}$$

这与爱因斯坦的结论相一致：方均位移与时间成正比，描述了扩散现象。从另一个角度来看，遵循高斯分布的随机行走过程对应了通常意义下的扩散。在动力学的范畴来看，高斯分布的热力学噪声将引起正常扩散。

如果随机行走的结构函数是稳定态的lèvy指标为$0 < \beta < 2$的结构函数，这时的结构函数式5-16的逆傅里叶变换将不再有一般形式的解析解（例如$\beta = 1$时的解具有洛伦兹或柯西的分布形式），其主要的定性特征是在空间的PDF将是具有长尾分布的特征。在长尾分布情形，方均位移（MSD）将发散。实际上，由式5-7可知，在$0 < \beta < 2$时，$\langle x^2 \rangle \sim k^{\beta-2}|_{\beta=0} = \infty$。由于这个原因，对于长时近似的稳定的lèvy分布，将出现数学上

的奇异性，而无物理上的对应（因为经典的布朗粒子不具备量子特征，而有限长的时间内产生无穷大的MSD却是一种量子效应）。在这里还存在一个很重要的问题：为什么稳定分布在物理问题中占有重要的地位：

在一般情况下，布朗粒子随机行走是对称的，此时的空间位移的一阶矩为零，分布函数必须具有矢量形式；而且空间结构函数 $\tilde{f}(\boldsymbol{k})$ 通常不具有解析的形式。如果把任意的空间结构函数看成是在 $k=0$ 的领域内解析，则对任意的分布函数 $f(\boldsymbol{x})$ 有相应的结构函数：

$$\tilde{f}(\boldsymbol{k}) = \int f(\boldsymbol{x}) e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} d\boldsymbol{x} = \langle e^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} \rangle \tag{5-19}$$

可将结构函数在 $k=0$ 点展开为幂级数：

$$\tilde{f}(\boldsymbol{k}) = 1 + i\boldsymbol{k}\cdot\langle\boldsymbol{x}\rangle - \frac{1}{2!}\boldsymbol{k}\boldsymbol{k}:\langle\boldsymbol{x}\boldsymbol{x}\rangle + O(k^3) \tag{5-20}$$

为简单计，考虑各向同性的输运密度PDF。由于各向同性，采用爱因斯坦求和规则，则有：

$$\langle x_i x_j \rangle = \frac{\delta_{ij}\langle x_i x_j \rangle}{3} = \frac{1}{3}\delta_{ij}\langle r^2 \rangle \tag{5-21}$$

于是结构函数简化为：

$$\tilde{f}(\boldsymbol{k}) = 1 + i\boldsymbol{k}\cdot\langle x\rangle - \frac{k^2\langle r^2\rangle}{6} + O(k^3) \tag{5-22}$$

以上假设 $\tilde{f}(\boldsymbol{k})$ 解析，暗示了展开级数的系数，也就是输运函数 $f(x)$ 的各阶矩有限。另一方面，任意的结构函数在小 $\boldsymbol{k}$ 条件下可以表示为累积形式：

$$\tilde{f}(k) = \exp\left\{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x} - \frac{1}{6}k^2\langle\langle r^2\rangle\rangle + \cdots\right\} \tag{5-23}$$

上式中的第二重累积定义如下：

$$\langle\langle r^2\rangle\rangle = \langle r^2\rangle - |\langle x\rangle|^2 = \langle |x - \langle x\rangle|^2\rangle \tag{5-24}$$

在前面的讨论中，我们用行走步数 v 表示了时间变量，现在使用真实时间 $t = v\tau$ 导出实时的密度分布函数 $n_v(\boldsymbol{x}) = n(\boldsymbol{x},t)$。使用结构函数 $\tilde{f}(\boldsymbol{k})$ 的累积形式如式5-22，并实施逆傅立叶变换如式5-10后得到：

$$n(\boldsymbol{x},t) = \frac{1}{(2\pi)^6}\int e^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}} e^{\left[i\boldsymbol{k}t\cdot\frac{\langle x\rangle}{\tau} - \frac{1}{6}k^2 t\frac{\langle\langle r^2\rangle\rangle}{\tau} + \cdots\right]} d\boldsymbol{k} \tag{5-25}$$

定义新的变量：

$$V = \frac{\langle \boldsymbol{x}\rangle}{\tau} \quad D = \frac{\langle\langle r^2\rangle\rangle}{6\tau} \tag{5-26}$$

应该注意所引入的变量 D 有爱因斯坦关系的形式，则实时的三维空间的PDF变化为：

$$n(\boldsymbol{x},t) = \frac{1}{(2\pi)^6}\int e^{i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{x}-\boldsymbol{V}t)}e^{-k^2Dt}d\boldsymbol{k} \tag{5-27}$$

积分上式即得：

$$n(\boldsymbol{x},t) = \frac{1}{(2\pi Dt)^{3/2}}\exp\left[-\frac{|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{V}t|^2}{4Dt}\right] \tag{5-28}$$

上式表示了一般情况下不对称的结构函数在长波近似下的空间密度分布是高斯波包。在 $t=0$ 时，高斯波包的中心处于原点。而当 $t>0$ 时，波包将向外展开（扩散）涉及更宽的空间，同时中心（极大值）点以恒定的速度 V 运动。密度函数的函数图像形状可以用指数 Pe 来表征：

$$Pe = \frac{VL}{D} \tag{5-29}$$

式中，L 称为特征长度；Pe 指数表征了扩散中的对流的重要关系；V 表征了对流速度。当 $V=0$ 时，对流不存在而只有扩散发生。

高斯波包的形式如式 5-27 是在长波近似（$k\to0$）的前提下导出的，这个条件对应了 $|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{V}t|\to\infty$ 。因此，对于每一个固定的点 x，高斯波包式 5-28 表示了长时极限下扩散的渐进行为。以上从结构函数的特征出发到高斯波包的得出，是概率理论中的中心极限定理的简单推导过程。中心极限定理在此物理模型中可以简洁地表述为：任何具有解析（或在某个邻域解析）的特征函数的随机行走过程，其渐进行为必然是高斯波包所描述的行为，因此高斯分布在一般的物理问题中尤为重要。需要说明的是高斯波包是对流扩散方程的格林函数。即对流扩散方程式 5-30 在初始条件 $n(\boldsymbol{x},0)=\delta(\boldsymbol{x})$ 下的解：

$$\frac{\partial n(\boldsymbol{x},t)}{\partial t} = D\nabla^2 n(\boldsymbol{x},t) - \boldsymbol{V}\cdot\nabla n(\boldsymbol{x},t) \tag{5-30}$$

对流扩散方程式 5-30 中，当 $V=0$ 时，方程演化为基本的扩散方程。

我们可以将随机行走理论的结果与基于朗之万方程的扩散理论相联系起来。我们发现规则的随机行走行为渐进于扩散过程。随机行走过程的方均位移（原点矩）由 PDF 的极大值确定为：

$$\langle|\boldsymbol{x}-\boldsymbol{V}t|^2\rangle = 6Dt \tag{5-31}$$

因此式 5-26 所定义的 D 对应了式 5-30 中的扩散系数。

中心极限定理的主要假设是结构函数要解析。如果该假设不成立，前面讲到的中心极限定理将不再成立。实际上，对于典型的非解析函数，可以将其在小 k 条件下展开为非整数幂次的幂级数：

$$\tilde{f}(k) = 1 - Ck^{\beta} + \cdots \quad (0<\beta<2) \tag{5-32}$$

这种表示形式可以联系到稳定的 lèvy 分布的 PDF。Lèvy 分布的 PDF 与高斯分布的 PDF 有很大的差异，最主要的区别是 lèvy 分布的 PDF 具有长尾特征，这将导致方均位移 MSD 的发散。Lèvy 分布的 PDF 并不遵循经典的扩散方程，而是要服从怪异的扩散方程，例如后面将要讲到的分数维微分方程。

5.2 连续时间随机行走模型

前面讲到的经典随机行走过程中，行走时间间隔是规则的等时间间隔 $t=j\tau$，这种情况是与实际过程有很大的差异。我们现在将要讨论的是与实际情况相接近的连续时间随机行走模型（CTRW，Cotinuous Time Random Walks）。

在 CTRW 模型中，布朗粒子每次在空间产生的跳跃是随机的，用随机矢量 $\boldsymbol{r}$ 描述。$\boldsymbol{r}$ 的意义是：跳跃的方向和距离是随机的。由于介质分子涨落的大数性和介质分子对布朗粒子碰撞的各向同性，以及布朗粒子和介质分子具有不可分辨性；我们依然假设不同布朗粒子之间的跳跃是统计独立的，同一布朗粒子的不同次跳跃之间也是统计独立的。产生跳跃 $\boldsymbol{r}$ 的粒子数密度分布 TPDF 仍然用 $f(\boldsymbol{r})$ 表示。其次，布朗粒子在每两次跳跃之间所用的时间 t 的长短也是有限、随机的，称此时间为布朗粒子的等待时间，不同次的等待时间长短不一，即布朗粒子经过等待时间的停留后即发生新的一次跳跃。我们将布朗粒子随等待时间的密度 WPDF 分布用等待时间分布函数 $\psi(t)$ 表示。换句话说，WPDF 表示了在一次跳跃后，经过时间 t 而发生新的一次跳跃的粒子数密度分布。我们仍然用傅里叶、拉普拉斯变换来表示 TPDF、WPDF 在相空间的行为，并用顶角表示拉普拉斯谱，顶波浪表示傅里叶谱（我们以后将沿用此表示）：

$$\hat{\psi}(\omega)=\int_0^\infty \mathrm{e}^{-\omega t}\psi(t)\,\mathrm{d}t=\hat{L}\{\psi(t)\}$$

$$\psi(t)=\frac{1}{2\pi i}\int_\gamma \mathrm{e}^{\omega t}\hat{\psi}(\omega)\,\mathrm{d}\omega=\hat{L}^{-1}\{\hat{\psi}(\omega)\}$$

$$\tilde{f}(\boldsymbol{k})=\int_{-\infty}^{\infty} f(\boldsymbol{r})\mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,\mathrm{d}\boldsymbol{r}=\tilde{F}\{f(\boldsymbol{r})\}$$

$$f(\boldsymbol{r})=\frac{1}{(2\pi)^d}\int_0^\infty \tilde{f}(\boldsymbol{k})\mathrm{e}^{-i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}}\,\mathrm{d}\boldsymbol{k}=\tilde{F}^{-1}\{\tilde{f}(\boldsymbol{k})\} \tag{5-33}$$

上式中的幂指数 d 是积分变量 $\mathrm{d}\boldsymbol{k}$ 的维数，积分线 γ 是表示复平面上平行于虚轴且位于虚轴右方的任意一条直线。让 $\psi_j(t)$ 表示从 $t=0$ 开始，在时刻 t 发生地 j 步跳跃（即在 $0\sim t$ 时间内发生第 j 步跳跃）的 PDF。考虑马尔可夫过程显然有：

$$\psi_j(t)=\int_0^t \psi(t-\tau)\psi_{j-1}(\tau)\,\mathrm{d}\tau \quad (j>1)$$

$$\psi_1(t)=\psi(t) \tag{5-34}$$

上式中的第一个方程表示经过 $j-1$ 步跳跃后，对于所有的等待时间，发生下一次跳跃（第 j 次跳跃）的布朗粒子数分布。利用拉普拉斯的卷积运算，式 5-34 在相空间表示为：

$$\hat{\psi}_j(\omega)=\hat{\psi}(\omega)\hat{\psi}_{j-1}(\omega)$$

$$\hat{\psi}_1(\omega)=\hat{\psi}(\omega) \tag{5-35}$$

于是得到如下的递推关系：

$$\hat{\psi}_j(\omega)=[\hat{\psi}(\omega)]^j=\hat{\psi}^j(\omega) \tag{5-36}$$

设布朗粒子初始时刻（$t=0$）处于坐标原点（$x=0$，为简单计，仅考虑一维空间变

量），当经过时间 t 后，布朗粒子处于空间位置 x 处的概率（PDF）为 $n(x,t)$，其初始条件表示为：$\delta(x) = n(x,0)$ 。用 $q(x,t)$ 表示布朗粒子经过跳跃后，在时刻 t 到达空间位置 x 的 PDF，用 $\varphi(t)$ 表示布朗粒子在一次跳跃后，在时间 t 内保持静止的 PDF。由条件概率的理论知有以下关系成立：

$$n(x,t) = \int_0^t \varphi(\tau) q(x,\tau) \mathrm{d}\tau \tag{5-37}$$

因为在［0，t］内布朗粒子至少发生一次跳跃的 PDF 为 $\int_0^t \psi(\tau)\mathrm{d}\tau$，因此布朗粒子在时间 t 内保持静止的 PDF 为：

$$\varphi(t) = 1 - \int_0^t \psi(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{5-38}$$

于是保持静止的 PDF 的拉普拉斯变换为：

$$\hat{\varphi}(\omega) = \hat{L}\{\varphi(t)\} = \frac{1 - \hat{\psi}(\omega)}{\omega} \tag{5-39}$$

由于布朗粒子从原点开始，最后到达空间 x 位置的中间过程可以是多样化的，既可以只跳跃一步，也可以跳跃 j 步。如果用 $n_j(x,t)$ 表示产生第 j 步跳跃后的布朗粒子的空间的 PDF，则经过各种路径（跳跃间隔）跳跃后在 t 时刻处于空间位置 x 的 PDF 应由条件概率表示为：

$$q(x,t) = \sum_{j=0}^{\infty} \psi_j(t) n_j(x) \tag{5-40}$$

注意 $\psi_j(t)$ 表示在 t 时刻必须产生第 j 步跳跃的 PDF，则第 j 步跳跃后在空间产生的 PDF 应为跳跃时间分布条件下的空间分布。

由于空间分布函数 $n_j(x,t)$ 是由各次跳跃连接而得，因此 $n_j(x,t)$ 取决于结构函数 $f(x)$ 。对于任意函数 $g(x,t)$ ，我们引入傅里叶—拉普拉斯变换：

$$\hat{\tilde{g}}(k,\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathrm{e}^{ikx}\mathrm{d}x \int_0^{\infty} g(x,t)\mathrm{e}^{-\omega t}\mathrm{d}t \tag{5-41}$$

则从式 5-41 出发，考虑到结构函数的谱式 5-9、递推公式 5-36，得到 t 时刻的分布函数的傅里叶—拉普拉斯谱表达式：

$$\hat{\tilde{q}}(k,\omega) = \sum_{j=0}^{\infty} \hat{\psi}_j(\omega)\tilde{n}_j(k) = \sum_{j=0}^{\infty} \hat{\psi}^j(\omega)\tilde{f}^j(k) \tag{5-42}$$

对于上式的几何级数求和，得到如下结果：

$$\hat{\tilde{q}}(k,\omega) = \frac{1}{1 - \hat{\psi}(\omega)\tilde{f}(k)} \tag{5-43}$$

对式 5-37 进行傅里叶—拉普拉斯变换，得到

$$\hat{\tilde{n}}(k,t) = \hat{\varphi}(\omega)\hat{\tilde{q}}(k,\omega) \tag{5-44}$$

将式 5-39、式 5-43 代入式 5-44 得到：

$$\hat{\tilde{n}}(k,\omega) = \frac{1 - \hat{\psi}(\omega)}{\omega} \cdot \frac{1}{1 - \hat{\psi}(\omega)\tilde{f}(k)} \tag{5-45}$$

很显然，对式 5-45 实施逆傅里叶—拉普拉斯变换，则得到在任意时刻的空间的布朗粒子的密度分布函数 $n(x,t)$：

$$n(x,t) = \frac{1}{2\pi}\int e^{-ikx}dk\,\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma} e^{\omega t}\,\frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega}\cdot\frac{1}{1-\hat{\psi}(\omega)\tilde{f}(k)}d\omega \tag{5-46}$$

上式可以直接推广到三维空间。

我们把式 5-45，式 5-46 称为 Montroll-Weiss 方程，该方程直接给出了连续时间随机行走模型的密度分布函数。从 Montroll-Weiss 方程可以看出，只要知道结构函数和等待时间分布函数（当然，这些分布函数要由环境热浴的结构和特征来确定），布朗粒子的随机运动的规律也就随之确定。

对于随机行走的布朗粒子，给定初始条件 $n(x,0) = \delta(x)$，则由傅里叶、拉普拉斯变换的性质可知该初始条件的傅里叶谱为 $\tilde{n}(k,0) = 1$，而傅里叶—拉普拉斯谱关于时间的导数则为 $\frac{\partial\hat{\tilde{n}}(k,\omega)}{\partial t} = \omega\hat{\tilde{n}}(k,\omega) - 1$。将式 5-45 代入该导数的表达式，则有：

$$\omega\hat{\tilde{n}}(k,\omega) - 1 = \frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{1-\hat{\psi}(\omega)\tilde{f}(k)} - 1 = -\{1-\tilde{f}(k)\}\frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega[1-\hat{\psi}(\omega)\tilde{f}(k)]}\frac{\omega\hat{\psi}(\omega)}{1-\hat{\psi}(\omega)} \tag{5-47}$$

定义函数 $\phi(\omega)$：

$$\phi(\omega) = \frac{\omega\hat{\psi}(\omega)}{1-\hat{\psi}(\omega)} \tag{5-48}$$

则式 5-47 变形为：

$$\omega\hat{\tilde{n}}(k,\omega) - 1 = -\hat{\phi}(\omega)[1-\tilde{f}(k)]\hat{\tilde{n}}(k,\omega) \tag{5-49}$$

对上式等号右边实施逆傅里叶—拉普拉斯变换，注意卷积的性质，则有：

$$\begin{aligned}
&\tilde{F}^{-1}\hat{L}^{-1}\{-\hat{\phi}(\omega)[1-\tilde{f}(k)]\hat{\tilde{n}}(k,\omega)\}\\
&= \tilde{F}^{-1}\hat{L}^{-1}\{-\hat{\phi}(\omega)\hat{\tilde{n}}(k,\omega) + \hat{\phi}(\omega)\tilde{f}(k)\hat{\tilde{n}}(k,\omega)\}\\
&= \tilde{F}^{-1}\{\hat{L}^{-1}\{-\hat{\phi}(\omega)\hat{\tilde{n}}(k,\omega)\} + \hat{L}^{-1}\{\hat{\phi}(\omega)\tilde{f}(k)\hat{\tilde{n}}(k,\omega)\}\}\\
&= \tilde{F}^{-1}\{-\int_0^t\phi(t-\tau)\tilde{n}(k,\tau)d\tau + \int_0^t\phi(t-\tau)\tilde{f}(k)\tilde{n}(k,\tau)d\tau\}\\
&= \int_0^t\phi(t-\tau)[-\tilde{F}^{-1}\{\tilde{n}(k,\tau)\} + \tilde{F}^{-1}\{\tilde{f}(k)\tilde{n}(k,\tau)\}]d\tau\\
&= \int_0^t\phi(t-\tau)[-n(k,\tau) + \int_{-\infty}^{\infty}f(x-x')n(x',\tau)dx']d\tau
\end{aligned}$$

对式 5-49 等号左边实施逆傅里叶—拉普拉斯变换，注意拉普拉斯变换的导数和 δ 的性质，有：

$$\begin{aligned}
&\tilde{F}^{-1}\hat{L}^{-1}\{\omega\hat{\tilde{n}}(k,\omega) - 1\} = \tilde{F}^{-1}\{\hat{L}^{-1}\{\omega\hat{\tilde{n}}(k,\omega) - 1\}\}\\
&= \tilde{F}^{-1}\left\{\frac{\partial}{\partial t}\hat{L}^{-1}\{\hat{\tilde{n}}(k,\omega)\} - \delta(t-t_0)\right\}
\end{aligned}$$

$$= \frac{\partial}{\partial t}\tilde{F}^{-1}\{\hat{L}^{-1}\{\hat{\tilde{n}}(k,\omega)\} - \delta(t-t_0)\}.$$

$$\frac{\partial}{\partial t}n(x,t) - \delta(t-t_0)\delta(x-x_0)$$

由于等式的左边和右边应该相等，将等式左边的 delter 函数作为初始条件归并到右边，最后可得到如下方程：

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \int_0^t \phi(t-\tau)\mathrm{d}\tau[-n(x,\tau) + \int_{-\infty}^{\infty} f(x-x')n(x',\tau)\mathrm{d}x'] \tag{5-50}$$

式 5-50 就是广义的主方程，该主方程支配了连续时间随机行走模型的 PDF 的形式解。由主方程中卷积的形式可以看出，CTRW 过程是无论在时间中或是在空间上，都具有非马尔可夫特征的。也即系统现在的状态随时间的变化不光与临近状态有关，而且系统与过去的经历有关。这一点与经典的随机行走 CRW 有着极大的不同。

考虑一个特殊情况：让空间的结构函数 $\tilde{f}(k)$ 是各向同性的，即满足式 5-22 或式 5-23，同时假设等待时间函数的拉普拉斯谱函数在低频条件下，具有如下的级数形式：

$$\hat{\psi}(\omega) = 1 - \langle t\rangle\omega + O(\omega^2) \quad (s\to 0) \tag{5-51}$$

这意味着等待时间分布的一阶矩 $\langle t\rangle$ 有限，或者说每相邻两次跳跃之间的等待的平均值有限。将式 5-22 和式 5-51 代入式 5-45，在长波和低频极限时（$k\to 0$，$\omega\to 0$），有：

$$\hat{\tilde{n}}(k,\omega) \approx \frac{1-[1-\langle t\rangle\omega]}{\omega\left\{1-[1-\langle t\rangle\omega]\left[1+ik\langle x\rangle - \frac{1}{2}k^2\langle x^2\rangle\right]\right\}}$$

$$= \frac{\langle t\rangle}{\langle t\rangle\omega - ik\langle x\rangle + \frac{1}{2}k^2\langle x^2\rangle + \left[ik\langle x\rangle - \frac{k^2\langle x^2\rangle}{2}\right]\langle t\rangle\omega} \tag{5-52}$$

如果忽略式 5-52 中分母中的方括号项（因为该项是关于 ω、k 的二阶小量），并定义速度和扩散系数为 $V = \frac{\langle x\rangle}{\langle t\rangle}, D = \frac{\langle x^2\rangle}{2\langle t\rangle}$，则得到相空间中的 PDF 为：

$$\hat{\tilde{n}}(k,\omega) = \frac{1}{\omega - ikV + Dk^2} \tag{5-53}$$

对式 5-53 实施逆拉普拉斯变换，得到 PDF 的傅里叶谱为：

$$\tilde{n}(k,t) = Ce^{(ikVt - Dk^2t)} \tag{5-54}$$

对上式实施逆傅里叶变换，则得到形如式 5-27、式 5-28 高斯波包函数。这个结果证明了连续时间随机行走的广义中心极限定理：对任意的连续时间随机行走过程，如果输运（跳跃）函数 $f(x)$ 的一阶和二阶矩存在，并有限；等待时间函数 $\psi(t)$ 至少满足的一阶矩有限，则本过程的 PDF（$n(x,t)$）在长时和远域近似下（或者说在稳态情形），其渐进行为将具有高斯波包的形式。

渐进的高斯波包是物理问题中极为常见的事例。然而近年来，由于许多物理现象和过程却是非高斯的，非高斯过程越来越吸引人们的注意。在非高斯过程中，通常意义下的中心极限定理不再成立，输运函数和等待时间函数将出现长尾分布，从而使得时间的一阶矩

和空间位移的二阶矩发散，出现了数学上的奇异性。

如果时间等待函数是局域解析的，可以写成式 5-51 的形式，而结构函数对一维空间是非解析的，可以将其写为分数指数的级数形式：

$$\tilde{f}(k) = 1 + ik\langle x\rangle - Bk^{\beta} + \cdots \quad (0 < \beta < 2) \tag{5-55}$$

将式 5-51、式 5-55 代入式 5-45，和前面式 5-53 的推导一样，可得到：

$$\hat{n}(k,\omega) = \frac{1}{\omega - ikV + bk^{\beta}} \tag{5-56}$$

式中，$b = B/\langle t\rangle$。式 5-56 表示 lèvy 波包，也既是长尾的 lèvy 分布以速度 V 在空间的传播。

5.3 标准长尾分布的连续时间随机行走模型

5.3.1 标准长尾分布的模型

考虑经典的连续时间随机行走，该过程的结构函数在原点的领域内解析而且对称，因此可以在邻域内展开为幂级数：

$$\tilde{f}(k) = 1 - \frac{1}{2}\sigma^2 k^2 + \cdots \quad (k \to 0) \tag{5-57}$$

另一方面等待时间的 PDF 的拉普拉斯谱函数不解析，在低频近似下，可在原点展开为分数指数的幂级数：

$$\hat{\psi}(\omega) = 1 - \tau^{\alpha}\omega^{\alpha} + \cdots \quad (0 < \alpha < 1) \tag{5-58}$$

由以上相空间的结构函数和等待时间函数所确定的连续时间随机行走模型被称为标准的长尾分布的连续时间随机行走模型（STL-CTRW）。这种过程由下列 4 个指标（恒定参数）所确定：

（1）空间的维数 d；此参数在一维空间模型中没有表现出来，而在多维空间中该参数将影响到空间结构函数中的二阶项的系数；

（2）指数 α；

（3）特征长度 σ；

（4）特征时间 τ（注意此处的特征时间并不是平均等待时间 $\langle t\rangle$，这里的平均等待时间由于长尾分布而发散）。

5.3.2 标准长尾分布的方均位移和扩散的分类

根据伽马函数的定义和性质，有

$$\Gamma(\alpha) = \int_0^{\infty} e^{-\omega}\omega^{\alpha-1}d\omega, \quad \Gamma(\alpha+1) = \alpha\Gamma(\alpha), \quad \frac{1}{\Gamma(\alpha)} = \frac{1}{2\pi i}\int_{-\infty}^{0} e^{t}t^{-\alpha}dt$$

所以，分数指数的拉普拉斯变换为：

$$\hat{L}^{-1}\{\omega^{\alpha}\} = \frac{1}{2\pi i}\int_0^{\infty} e^{\omega t}\omega^{\alpha}d\omega = \frac{1}{2\pi i}\int_0^{\infty} e^{\omega t}t^{-1-\alpha}(\omega t)^{\alpha}d\omega d(\omega t)$$

$$= t^{-1-\alpha}\frac{1}{2\pi i}\int_0^{\infty} e^{u}u^{\alpha}du = \frac{t^{-1-\alpha}}{\Gamma(-\alpha)} \quad (\omega > 0)$$

$$\hat{L}^{-1}\{\omega^{-\alpha}\} = \frac{1}{\Gamma(\alpha)}t^{\alpha-1} \tag{5-59}$$

在略去高阶项后，对等待函数的谱函数实施逆拉普拉斯变换，得到：

$$\psi(t) = \hat{L}^{-1}\{\hat{\psi}(\omega)\} = \frac{1}{2\pi i}\int_0^{\infty}(1-\tau^{\alpha}\omega^{\alpha})e^{\omega t}d\omega = \frac{1}{\tau}\frac{\alpha}{\Gamma(1-\alpha)}\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1-\alpha} \quad (t\to\infty) \tag{5-60}$$

将上式代入相空间的 Montroll-Weiss 方程式 5-45，实施逆拉普拉斯变换，则得到 PDF 的傅里叶谱函数为：

$$\tilde{n}(k,t) = \tau\hat{L}^{-1}\left\{\frac{1}{(\tau\omega)^{1-\alpha}[1-\tilde{f}(k)]+\tau\omega\tilde{f}(k)}\right\} \tag{5-61}$$

考虑式 5-59 和如下关系：

$$\frac{\partial^2}{\partial k^2}\tilde{f}(k) = -2\sigma^2 \tag{5-62}$$

最后得到方均位移 MSD 的表达式：

$$\langle x^2\rangle = \frac{\partial^2}{\partial k^2}\tilde{n}(k)|_{k=0} = \frac{\sigma^2}{\Gamma(1+\alpha)}\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha} \quad (0<\alpha<1) \tag{5-63}$$

从表达式 5-63 可以看出，具有 lèvy 长尾分布的 CTRW 过程所形成的扩散的 MSD 随时间的变化，与高斯过程所形成的扩散的 MSD 随时间的变化有很大的差异。通常将 MSD 与时间的关系的这种差异由时间的幂指数（lèvy 指数）α 加以区分。$\alpha=1$ 时的扩散对应爱因斯坦描述的高斯过程，称正常扩散；$0<\alpha<1$ 时，扩散速度较慢，称欠扩散（亚扩散），像时间标准长尾分布的 CTRW 过程就是欠扩散；当 $1<\alpha<2$ 时，所对应的扩散称为超扩散；而 $\alpha=2$ 时的扩散称为弹道扩散。超扩散和弹道扩散具有很奇特的性质，表现在许多非物理的领域。

5.3.3 标准长尾分布的密度函数

从 Montroll-Weiss 方程出发可以得到长尾分布的渐进解析表达式。在低频和长波近似（$\omega\to0, k\to0$）条件下，可将非解析的等待时间函数和结构函数写为级数的形式如式 5-57、式 5-58，将其代入 Montroll-Weiss 方程，并实施逆傅里叶变换，可得密度函数的拉普拉斯谱函数：

$$\hat{n}(x,\omega) = \frac{\tau\omega^{\alpha-1}}{(2\pi)^d}\int\frac{e^{-ikx}}{(\tau\omega)^{\alpha}+\frac{1}{2d}(\sigma k)^2}dk \tag{5-64}$$

得到密度函数的精确形式：

$$n(x,t) = \frac{1}{\sigma^d}\left(\frac{\tau}{t}\right)^{\alpha d/2}F(q) \tag{5-65}$$

上式中复杂函数 $F(q)$ 的相似变量 q 定义为：

$$q = \left(\frac{\tau}{t}\right)^{\alpha/2}\frac{r}{\sigma} \tag{5-66}$$

而指标 d 表示了实际空间的维数。式 5-66 表征了密度分布与时间、空间的关系是典型的标量关系，在此关系中，空间变量 x 通过相似变量 q 影响 PDF。PDF 由三个因子的乘积构成，第一项因子 $\frac{1}{\sigma^d}$ 表示了随机过程的自然长度标度，与空间的维度有关；第二个因子 $\left(\frac{\tau}{t}\right)^{\alpha d/2}$ 仅与时间有关，是显示时间的函数；第三个因子是相似变量 q 的单变量函数，与空间维度无关。

虽然 $F(q)$ 不能写为解析的函数形式，但是，可以得到其渐进行为的形式为：

$$F(q) \sim \exp(-bq^{\delta}), \quad \delta = \frac{2}{2-\alpha}, \quad q \to \infty \tag{5-67}$$

于是，得到了具有扩展的指数特征的行为。当 $\alpha = 1$ 时，$\delta = 2$，函数 $F(q)$ 退化到高斯情形，相应的 PDF 变为高斯波包，这也变成了中心极限定理的重复。由于这种一致性，可以确定指数中的常系数 $b = 1/4$。

由标量规律式 5-65，得到另一个感兴趣的关于密度函数的矩的结论。根据二阶矩的定义，在一维情形有：

$$\langle x^{2p}(t) \rangle = \int x^{2p} \frac{a}{\sigma^d} \left(\frac{\tau}{t}\right)^{\alpha d/2} F(q) \mathrm{d}x$$

作积分变量代换：$x \to \sigma\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha d/2} = y$，注意 $y^2 = q^2$，则有：

$$\langle x^2(t) \rangle = \sigma^{d+2p} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{(d+2p)\alpha/2} \frac{a}{\sigma^d} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha d/2} \int y^{2p} F(y) \mathrm{d}y$$

注意，对于有界函数 $F(q)$，上式中的积分仅是一个常数 M，则最后得到：

$$\langle x^{2p}(t) \rangle = \sigma^{2p} M \left(\frac{t}{\tau}\right)^{p\alpha} \tag{5-68}$$

由此得到关于矩的标度定理。应该注意到标量指数 $p\alpha$ 独立于空间的维度 d；而且函数 $F(q)$ 的形式并不影响到该指标的值，仅仅确定了常数 M。M 的值依赖于指标阶 p、扩散指标 α、空间维度 d。空间和时间的自然单位参数 σ、τ 确定了标准长尾分布的随机过程。对于 $p = 1$，方程式 5-68 退化到式 5-63 的形式，在这种特殊情形中，常数 M 与空间的维数 d 无关。

对于 $d = 1$ 的一维情形，长尾分布的随机过程的 PDF 的拉普拉斯谱为：

$$\hat{n}(x, \omega) = \frac{\tau}{\sqrt{2}\sigma} (\tau \omega)^{(\alpha-2)/2} e^{-q} \tag{5-69}$$

此处 $q = \sqrt{2}(\tau\omega)^{\alpha/2} x/\sigma$。用快速衰减方法进行逆拉普拉斯变换，最后得到长尾分布的 PDF 的渐进形式：

$$n(x,t) = \frac{1}{\sigma} \frac{\delta}{2^{3-\alpha} \Gamma\left(\frac{4-\alpha}{2}\right)} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha/2} e^{\left(-\frac{q^{2/(2-\alpha)}}{4}\right)} \quad (q \gg 1, d = 1) \tag{5-70}$$

可以从函数曲线看出，长尾的 PDF 的衰减远远慢于高斯波包的衰减。

5.4 标准长尾分布导致的非马尔可夫过程

我们已经在前面5.1节和5.2节讨论了高斯分布导致的是马尔可夫过程。然而在长尾分布情形，所得的主方程是非马尔可夫的。在这里我们要详细地讨论这种过程的一些性质。

考虑由方程式5-57和式5-58所定义的长尾分布导致的连续时间随机模型。在低频和长波近似（$\tau\omega \ll 1, \sigma k \ll 1$）下，长尾分布随机过程的PDF傅里叶—拉普拉斯谱函数由Montroll-Weiss方程式5-45得出如下的形式：

$$\hat{\tilde{n}}(k,\omega) = \tau \frac{(\tau\omega)^{\alpha-1}}{(\tau\omega)^{\alpha} + \dfrac{(\sigma k)^2}{2d}} \tag{5-71}$$

可以证明，用式5-48定义的核函数$\phi(\omega)$满足主方程式5-50，在此，该核函数简化为：

$$\phi(\omega) = \frac{1-(\tau\omega)^{\alpha}}{\tau(\tau\omega)^{\alpha-1}} \tag{5-72}$$

在低频（$\tau\omega \ll 1$）近似下，将上式简化为：

$$\phi(\omega) = \frac{(\tau\omega)^{1-\alpha}}{\tau} \tag{5-73}$$

于是傅里叶—拉普拉斯相空间的主方程式5-49变为：

$$\omega\hat{\tilde{n}}(k,\omega) - 1 = -\hat{\phi}(\omega)\frac{1}{2d}(\sigma k)^2\hat{\tilde{n}}(k,\omega) \tag{5-74}$$

对上式实施逆傅里叶变换，注意到初始条件：$n(x,t=0) = \delta(x)$，得到PDF的拉普拉斯谱为：

$$\omega\hat{n}(k) - \delta(x) = \frac{\sigma^2}{2d}\hat{\phi}(\omega)\ \nabla^2\hat{n}(x,\omega) \tag{5-75}$$

方程式5-75的形式与扩散方程的拉普拉斯变换形式相类似，但是此处的拉普拉斯相空间的扩散系数与角频率相关联。直接对式5-75实施拉普拉斯逆变换，注意将初始条件的δ函数归并于等式右端，则得如下的积分方程：

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = \int_0^t H(t')\ \nabla^2 n(x,t-t')\mathrm{d}t'$$

$$H(t) = \frac{\sigma^2}{2d}\phi(t) \tag{5-76}$$

由式5-76的积分方程中的时间关联因子可知，该过程的密度分布与历史有关，于是我们得到如下的主要结论：标准长尾分布导致的连续时间随机行走过程的密度分布函数，服从线性的非马尔可夫方程。由于方程式5-76在形式上与扩散方程相似，故而称为非马尔可夫扩散方程。应该注意，式5-76与广义的主方程的积分形式，如式5-50相类比，对于空间变量而言，对应了马尔可夫过程，相应的空间跃迁变量的分布具有高斯分布的特征，这是由于两者的结构函数都具有解析形式的缘故（展开级数中均含有波矢的模的平方）。在另一方面，由于时间卷积项的存在，密度函数随时间的变化被过去的历史所影响。原因在于所给出记忆核函数$H(t)$具有长尾分布特征，使得产生影响的时间区域涉及

很遥远的过去，因此从此角度看，该过程具有非马尔可夫特征。这种非马尔可夫的特征的具体表现是密度分布函数具有非高斯特征及产生特殊的输运规律。

为了计算核函数 $H(t)$，我们注意到该核函数的拉普拉斯谱 $\hat{\phi}(\omega)$ 与等待时间分布函数的拉普拉斯谱 $\hat{\psi}(\omega)$ 在级数展开后的一级近似下，有简单关系：$\hat{\phi}(\omega) = \frac{1}{\tau}(\tau\omega)^{1-\alpha} = \frac{1}{\tau}[1-\hat{\psi}_{1-\alpha}(\omega)]$，等待时间谱的下标表示级数展开的一级项的指数由 α 变换到 $1-\alpha$。对上式实施逆拉普拉斯变换，注意 δ 函数的变换性质和伽马函数的性质，并局限在 $1-\alpha>0$，得到核函数的形式为：

$$H(t) = \frac{\sigma^2}{2\mathrm{d}\,\tau}\left[\delta\left(\frac{t}{\tau}\right) - \frac{1-\alpha}{\Gamma(\alpha)}\left(\frac{\tau}{t}\right)^{2-\alpha}\right] \tag{5-77}$$

注意上式中的 δ 函数在 $t>0$ 时等于零。将方程式 5-77 代入到方程式 5-76 的第一式，则得到如下关系：

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D_0\ \nabla^2 n(x,t) - H_0\int_0^t\left(\frac{\tau}{t'}\right)^{2-\alpha}\ \nabla^2 n(x,t-t')\mathrm{d}t' \tag{5-78}$$

式中常数定义为：

$$D_0 = \frac{\sigma^2}{2\mathrm{d}\,\tau},\quad H_0 = \frac{1-\alpha}{\Gamma(\alpha)}\frac{1}{\tau}D_0 \tag{5-79}$$

方程式 5-78 描述了扩散系数为 D_0 基本的扩散项（第一项）和非马尔可夫过程的第二项的迭加。在此过程中，非马尔可夫项按照负幂指数（幂指数的倒数）缓慢的衰减。而有趣的是非马尔可夫扩散系数 H_0 在 lèvy 指数 $\alpha=0$ 时变为零，于是非马尔可夫过程消失，仅剩下单纯的扩散项。

在非马尔可夫项的积分因子中，积分下限（$t=0$）将导致时间因子的发散困难。但是：这个困难实质上并不存在。因为确定积分项的核函数 $H(t)$ 是长时条件下的渐进表示，不存在 $t=0$ 的情况，故而不应该考虑这种发散。为了避免出现这种发散的形式，考虑长时近似条件，我们引入下限截断时间 $\tau_{\min}$，从而将方程式 5-78 改写为：

$$\frac{\partial n(x,t)}{\partial t} = D_0\ \nabla^2 n(x,t) - H_0\int_{\tau_{\min}}^t\left(\frac{\tau}{t'}\right)^{2-\alpha}\ \nabla^2 n(x,t-t')\mathrm{d}t' \tag{5-80}$$

我们可以通过方程的矩来确定截断时间 $\tau_{\min}$。首先考虑本方程对应的空间的二阶矩（MSD）。长尾分布的二阶矩已经得出其形式为式 5-63 所示，具有渐进行为 $\langle r^2(t)\rangle \sim t^\alpha$，$\frac{\partial\langle r^2(t)\rangle}{\partial t} \sim t^{\alpha-1}$。用方程式 5-80 计算 MSD 关于时间的变化率：

$$\frac{\partial\langle r^2(t)\rangle}{\partial t} = \int r^2\left\{D_0\ \nabla^2 n(x,t) - H_0\int_{\tau_{\min}}^t\left(\frac{\tau}{t'}\right)^{2-\alpha}\ \nabla^2 n(x,t-t')\mathrm{d}t'\right\}\mathrm{d}r \tag{5-81}$$

在上式的空间项积分中（第一项），考虑到空间的各向同性和归一化条件（实质上这一项对应经典的扩散过程），实施分部积分得到 $\int r^2\ \nabla^2 n(x,t)\mathrm{d}x = 2\mathrm{d}$。最后该项积分结果等于 $2\mathrm{d}D_0$，于是式 5-81 演化为：

$$\frac{\partial\langle r^2(t)\rangle}{\partial t} = 2\mathrm{d}D_0\left\{1 - \frac{1-\alpha}{\Gamma(\alpha)\,\tau}\int_{\tau_{\min}}^t\left(\frac{\tau}{t'}\right)^{2-\alpha}\mathrm{d}t'\right\} = 2\mathrm{d}D_0\left\{1 + \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\frac{t^{\alpha-1}-\tau_{\min}^{\alpha-1}}{\tau^{\alpha-1}}\right\}$$

上述表达式中包含了关于时间的标量项（非马尔可夫因子）和常数项。在 $\alpha<1$ 的前提下，经过长时演化后，和时间关联的演化项将失去支配作用，仅仅保留常数项描述的稳定态。如果适当地选择截断时间 τ_{min}，则演化过程中的非马尔可夫项将消逝，而保留下稳定的扩散过程。实际上，令：

$$\tau_{min} = \frac{\tau}{[\Gamma(\alpha)]^{1/(1-\alpha)}} \tag{5-82}$$

则在该截断时间的选择下的 MSD 关于时间的变化率为：

$$\frac{\partial\langle r^2(t)\rangle}{\partial t} = 2dD_0\frac{1}{\Gamma(\alpha)}\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha-1} = 2dD_0\frac{1}{\alpha\Gamma(\alpha)}\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha} = \frac{\sigma^2}{\Gamma(1+\alpha)}\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\alpha} \tag{5-83}$$

从前面讨论的结果看，式 5-81 的扩散项实质上是伪过程，该过程仅仅补偿了短时范畴的误差效应。而确定扩散行为的本质的物理机制是非马尔可夫过程（在截断时间以前的布朗粒子的行为由为扩散项和非马尔可夫项共同确定，而截断时间后，等价于长时近似的布朗粒子的行为则非马尔可夫过程所控制）。

虽然式 5-81 正确地确定了 PDF 的二阶矩，但是还没有得到高阶矩的描述。为了确定密度函数的高阶矩，首先注意下述恒等式：

$$\nabla^2 r^{2p} = 2p(2p+d-2)r^{2p-2} \tag{5-84}$$

根据式 5-81 和式 5-70，我们得到：

$$\frac{\partial\langle r^{2p}(t)\rangle}{\partial t} = 2p(2p+d-2)D_0\Big\{\langle r^{2p-2}(t)\rangle - \frac{1-\alpha}{\Gamma(\alpha)\tau}\int_{\tau_{min}}^{t}\left(\frac{\tau}{t'}\right)^{2-\alpha}\langle r^{2p-2}(t-t')\rangle dt'\Big\} \tag{5-85}$$

而广义的矩的标度由式 5-68 给出为：

$$\langle r^{2p}(t)\rangle = C_p t^{p\alpha} \tag{5-86}$$

将式 5-86 代入到式 5-85 中，注意上式中的 C_p 表示了原表达式中的所有系数，得到：

$$p\alpha C_p t^{p\alpha-1} = 2p(2p+d-2)D_0\Big\{C_{p-1}t^{(p-1)\alpha} - \frac{1-\alpha}{\Gamma(\alpha)}\tau^{1-\alpha}C_{p-1}\int_{\tau_{min}}^{t}t'^{\alpha-2}(t-t')^{(p-1)\alpha}dt'\Big\} \tag{5-87}$$

上式的积分项可计算为：

$$\int_{\tau_{min}}^{t}t'^{\alpha-2}(t-t')^{(p-1)\alpha}dt' = \frac{\Gamma(\alpha-1)\Gamma(1+\alpha(p-1))}{\Gamma(\alpha+\alpha(p-1))}t^{p\alpha-1} + \frac{\tau_{min}}{1-\alpha}t^{\alpha(p-1)}{}_2F_1\cdot\left[-1+\alpha,-\alpha(p-1),\alpha,\left(\frac{\tau_{min}}{t}\right)\right]$$

上式中的 ${}_2F_1$ 是关于 $1+O(\tau_{min}/t)$ 的小量的超几何函数。于是式 5-87 的渐进形式为：

$$p\alpha C_p t^{p\alpha-1} = 2p(2p+d-2)D_0C_{p-1}\Big\{t^{(p-1)\alpha} - (1-\alpha)\tau^{\alpha-1}\times$$

$$\frac{\Gamma(\alpha-1)\Gamma(1+\alpha(p-1))}{\Gamma(\alpha)\Gamma(p\alpha)}t^{p\alpha-t}-\left(\frac{\tau_{\min}}{\tau}\right)^{\alpha-1}\frac{1}{\Gamma(\alpha)}t^{(p-1)\alpha}\Big\} \tag{5-88}$$

上式左边花括号内的时间项 $t^{(p-1)\alpha}$ 的标度（量纲）与左边的相应项的标度不同，因此要求右边的项的系数和必须为零（比较系数法），于是有：

$$1-\left(\frac{\tau_{\min}}{\tau}\right)^{\alpha-1}\frac{1}{\Gamma(\alpha)}=0$$

由此得到的截止时间取值与前面式 5-82 的结论相一致。这是一个十分重要的结论，这个结论证明了：非马尔可夫扩散方程式 5-81 结合截断时间的定义式 5-82 得到了密度函数的所有的矩的值和密度函数本身。

利用伽马函数的性质，从式 5-88 得到 C_p的递推关系：

$$C_p=2(p-1)(2p+d-1)\frac{\Gamma[\alpha(p-1)]}{\Gamma(\alpha p)}D_0\tau^{1-\alpha}C_{p-1}$$

由此而得到 C_p的表达式：

$$C_p=\frac{2^p(p-1)!d(d+2)\cdots(d+2p-2)}{\alpha\Gamma(p\alpha)}(D_0\tau)^p\tau^{-\alpha}$$

将上述形式代人广义的矩的标度公式 5-86，我们得到第 $2p$ 阶矩的一般表达式。为方便考虑，使用表达式 5-79 的定义，根据式 5-68 的形式，得到广义的 $2p$ 阶矩的表达式：

$$\langle r^{2p}(t)\rangle=\sigma^{2p}M\left(\frac{t}{\tau}\right)^{p\alpha} \tag{5-89}$$

而系数 M 的值则直接地表示为：

$$M_p=\frac{d(d+2)\cdots(d+2p-2)(p-1)!}{d^p\alpha\Gamma(p\alpha)} \tag{5-90}$$

表达式 5-89，式 5-90 给出了标准长尾分布导致的连续时间随机行走的各阶矩（对于任意的扩散指数 lèvy 指数：$0<\alpha\leqslant1$、任意的阶 p、任意的空间维数 d）的最终形式。并且几乎不需要说明或假设各阶矩与截断时间的关系。

作为特殊情况，考虑一阶的 MSD，即 $p=1$ 的任意空间维度的 MSD。注意到伽马函数的性质 $\alpha\Gamma(\alpha)=\Gamma(\alpha+1)$，则由式 5-90 得到一阶矩的值：

$$M_1=\frac{1}{\Gamma(\alpha+1)}\quad(p=1,\forall d) \tag{5-91}$$

上式说明一阶矩与空间维度无关，也是唯一一个与空间维度 d 无关的矩。

对于任意维度 d，lèvy 指数 $\alpha=1$ 的扩散情形，注意到伽马函数的性质：

$$\alpha\Gamma(p\alpha)=\Gamma(p)=(p-1)!$$

则式 5-90 简化为：

$$M_p=\frac{d(d+2)\cdots(d+2p-2)}{d^p}\quad(\alpha=1,\forall p) \tag{5-92}$$

为了导出此扩散过程的矩，考察方程式 5-78。由于 $H_0\sim(1-\alpha)$，因此该方程中的马尔可夫项可略去，仅剩下基本的扩散方程。而对于方程式 5-85，同样的原因 $(1-\alpha)=0$，则该方程的对应非马尔可夫过程的积分项消失，于是得到如下的递推方程：

$$\frac{\partial\langle r^{2p}(t)\rangle}{\partial t}=2p(2p+d-2)D_0\langle r^{2p-2}(t)\rangle \tag{5-93}$$

对于$p=1$，本方程退化到爱因斯坦关系$\frac{\partial\langle r^2(t)\rangle}{\partial t}=2dD_0$，对应基本的（经典的）扩散过程。以此为基点，根据重复使用递推方程式5-93，最后得到与式5-92相同的结果。这种奇怪的现象是由于式5-88中的比较系数而消除了第一和第三项的原因（非马尔可夫因素）。因此，表达式5-90对于任意的$0<\alpha<1$的非马尔可夫演化方程是正确的，而$\alpha=1$时，则把经典的扩散过程与长尾的非马尔可夫过程光滑地联系起来。

作为另一个特例，考虑一维情形的矩。此时$d=1$，对于任意的α，注意到：

$$\frac{d(d+2)\cdots(d+2p-2)(p-1)!}{d^p}=1\times3\times5\times\cdots\times(2p-1)\times1\times2\times3\times\cdots\times(p-1)$$

$$=1\times3\times5\times\cdots\times(2p-1)\frac{2\times4\times\cdots\times(2p-2)}{2^{p-1}}=\frac{(2p-1)!}{2^{p-1}}$$

于是从式5-90得到：

$$M_p=\frac{(2p-1)!}{2^{p-1}}\frac{1}{\alpha\Gamma(p\alpha)}\quad(d=1,\forall\alpha,\forall p) \tag{5-94}$$

5.5 马尔可夫与非马尔可夫演化

本节将讨论具体的由连续时间随机行走模型导致的一些概念。为明确起见，选定在长尾分布中的lèvy指数和空间维度数分别为：

$$\alpha=\frac{1}{2}\quad d=1 \tag{5-95}$$

这种情形在诸如扰动磁场中的带电粒子的漂移等现象中有广泛的应用。

在上一节，讨论得到的长尾分布的满足条件式5-95的解的渐进形式：

$$n_{slt}(x,t)=\frac{1}{\sigma}\frac{1}{2^{5/2}\Gamma(7/4)}\left(\frac{\tau}{t}\right)^{1/4}\exp\left(-\frac{q^{4/3}}{4}\right) \tag{5-96}$$

而相似变量定义为：

$$q=\left(\frac{\tau}{t}\right)^{1/4}\frac{x}{\sigma} \tag{5-97}$$

可以将在零初始条件下的马尔可夫和非马尔可夫的函数图形在不同时间下的形状比较及。以空间变量为坐标的比较如图5-1所示。图中的虚线表示长尾分布，实线表示描述马尔可夫过程的高斯分布。

长尾分布可以由具有截断时间的非马尔可夫扩散方程的传播表征。具有截断时间的非马尔可夫方程简化为：

$$\frac{\partial n_{slt}(x,t)}{\partial t}=D_0\nabla_x^2n_{slt}(x,t)-H_0\int_{\tau}^{t}\left(\frac{\tau}{t'}\right)^{3/2}\nabla_x^2n_{slt}(x,t-t')\mathrm{d}t' \tag{5-98}$$

式中的扩散系数为：

$$D_0=\frac{\sigma^2}{2\tau},\quad H_0=\frac{D_0}{2\sqrt{\pi}\tau} \tag{5-99}$$

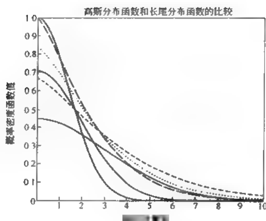


图 5-1

应该注意到上式中的长尾记忆核函数按时间的幂指数缓慢衰减。

从普里高津的主方程出发，可以得到热力学流力的非马尔可夫的输运过程，这个过程是与方程式 5-78 相似。所有的这些讨论都是基于两个不同时间标度，在这些标度中，记忆核函数随时间的衰减与特征时间引起的衰减相比较，是十分短暂和迅速的。因此非马尔可夫因子导致的时间延迟效应可忽略，问题退化到马尔可夫过程。

直接将普里高津主方程得到的马尔可夫过程的形式引用到式 5-80，对于任意的 d 和 α，将 $n(x,t-\tau)$ 替换为 $n_M(x,t)$，于是得到马尔可夫过程的结果：

$$\frac{\partial n_M(x,t)}{\partial t} = D_0[1 - A(t)]\nabla^2 n_M(x,t)$$

$$1 - A(t) = 1 - \frac{1-\alpha}{\tau\Gamma(\alpha)}\int_{t_{\min}}^{t}\left(\frac{\tau}{t'}\right)^{2-\alpha}\mathrm{d}t' = 1 - \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\left(\frac{\tau}{t}\right)^{1-\alpha} + \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\left(\frac{\tau}{t}\right)$$

在上式中，并没有将积分的时间上限取到∞，这意味着准稳态过程。上述表达式的第二式中的前两项，由于 $\alpha=1$ 的条件约束和式 5-82 的截断时间而互相抵消，于是简化的马尔可夫方程则写为：

$$\frac{\partial n_M(x,t)}{\partial t} = \frac{D_0}{\Gamma(\alpha)}\left(\frac{\tau}{t}\right)^{1-\alpha}\nabla^2 n_M(x,t) \tag{5-100}$$

因此，演化的马尔可夫方程是扩散系数与时间相关联的扩散方程。注意到扩散系数按 $t^{\alpha-1}$ 的方式趋于零，因此，该扩散方程实质上描述了欠扩散过程。完备的马尔可夫模型（也就是让积分项中的时间 t 趋于无穷大）在此不占支配地位。这一点可以从 $(1-A(t))$ 的计算中，让 t 趋于无穷大时导致了整个等式为零的特征看出。完备的马尔可夫过程仅仅能够描述正常扩散过程。

方程式 5-100 可以解析地解出。为此，作变量代换 $t \to T = t^{\alpha}, v(x,T) = n_M(x,T^{1/\alpha})$，于是原方程变换为常系数的扩散方程：

$$\frac{\partial v(x,T)}{\partial T} = D\,\nabla^2 v(x,T)$$

式中的扩散系数 D 定义为：

$$D = \frac{D_0}{\Gamma(\alpha+1)}\tau^{1-\alpha}$$

而常系数的扩散方程的解的形式是高斯函数。因此，将时间变量变换回到原时间变量 t 后，用高斯函数的形式 $\frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma}}\exp\left[-\frac{x^2}{2\sigma^2}\right]$，得到方程式 5-100 的解为：

$$n_M(x,t) = \sigma^{-d}\left[\frac{d\Gamma(\alpha+1)}{\pi}\right]^{\alpha d/2}\exp\left\{-\frac{d\Gamma(\alpha+1)}{2}q^2\right\} \tag{5-101}$$

式 5-101 表示的函数具有由相似变量 $q = \left(\frac{\tau}{t}\right)^{\alpha/2}\frac{r}{\sigma}$ 描述的修正的标度形式。此处的标度形式与前面的标度形式有很大的不同，马尔可夫传播子是高斯形式的而不是扩展的指数形式 $\exp(-bq^{2/(2-\alpha)})$。注意到此处的 MSD 是正比于 t^{α}，这是与欠扩散特征相一致的。然而，函数式 5-101 并不能够用任何近似从非马尔可夫方程得到。在特别的条件式 5-95 限制下，马尔可夫的密度函数退化为：

$$n_M(x,t) = \sigma^{-1}\frac{1}{(2\sqrt{\pi})^{1/2}}\left(\frac{\tau}{t}\right)^{1/4}\exp\left\{-\frac{\sqrt{\pi}}{4}q^2\right\} \tag{5-102}$$

通过以上讨论，得到以下的结论：马尔可夫过程是完全不适宜于长尾分布导致的连续时间随机行走模型的。这里的最深层次的原因是等待时间的长尾分布，所导致的记忆核函数是与时间有关联的幂律函数，没有特征长度。在处理非马尔可夫方程时，因此不能定义两个离散的时间标度，这清楚地说明了长尾分布导致的奇异的输运特征不同于正常的扩散输运。

考虑式 5-51、式 5-55 所定义的结构函数和等待函数均解析的 CTRW 模型，则傅里叶—拉普拉斯相空间的演化方程式 5-49 具有记忆核函数：

$$\hat{\phi}(\omega) = \frac{\omega\hat{\psi}(\omega)}{1-\hat{\psi}(\omega)} = \frac{1}{\langle t\rangle} - \omega = \frac{1}{\langle t\rangle}[1+O(\omega)] \tag{5-103}$$

在低频近似（$\omega\to 0$）下，主要项是时间的一阶矩的倒数，将此代入式 5-49，得到：

$$\omega\hat{\hat{n}}(k,\omega) - 1 = \frac{\langle r^2\rangle}{2d\langle t\rangle}k^2\hat{\hat{n}}(k,\omega)$$

这显然是正常扩散方程的傅里叶—拉普拉斯变换的形式。

将方程式 5-103 与标准长尾分布的记忆核函数式 5-72 进行比较，可以看到后者在 $\omega\to 0$时趋于零。因此主要项显然与频率 ω 相关联，这暗示方程的非马尔可夫演化。所有这些讨论清楚的说明，马尔可夫近似仅仅适用于正常的高斯扩散过程。

6 反常扩散现象

前一章根据扩散的位移方均随时间变化的幂指数将扩散过程分为正常扩散、欠扩散、超扩散和弹道扩散，并指出所有的非正常扩散均属于反常扩散。我们也可以根据布朗粒子的动力学特征和结构函数将反常扩散现象划分为欠扩散、lèvy 飞行、lèvy 行走。本章试图从布朗粒子的连续时间随机行走模型出发，使用分数的微分方程来描述反常扩散现象，并希望得出反常扩散的物理机制的本质。

复杂系统结构的变化具有这几个方面的特征：（1）各结构单元和元素之间的巨大差异；（2）在元素之间和这些结构单元之间有强烈的相互作用；（3）随时间的反常的演化和不可预测性。复杂系统及其结构和动力学性质已成为物理学研究的一个重要领域。

实际上，复杂系统的研究主导了精密科学和生命科学的发展，诸如液晶、聚合物、蛋白质、生命聚合体、生物结构组织及生态系统等。在很多情形，这些复杂系统的瞬间演化偏离了已经建立起来的“标准”的定律或定理。随着实验技术和仪器设备的更进一步的发展，这些已经偏离显得更加突出，使得我们必须要对这些现象的规律和机制进行本质性的研究。

反常扩散现象早在 1926 年就由理查德森（Richardson）在论述湍流扩散时提出。直到 20 世纪 60 年代，人们才开始在输运理论中对这一现象作出研究和讨论。特别值得提出的是 Montroll 等人在研究无序的半导体中的扩散输运的理论时，使用传统的理论框架失败，这导致了反常扩散理论研究的开端。连续时间随机行走近似理论对许多与布朗运动相关联的实验现象的解释结果与以往的理论解释的结果有很大的不同，像 lèvy 分布这样一些比较特殊的分布被引入。

到现在，已经发现许多的系统的动力学行为呈现反常扩散现象。像非晶体半导体中的带电粒子的输运、液体中的核磁共振的扩散、多微孔系统的渗透、聚合物系统中的激发和重构、分数维几何上的输运、在对流层中的标度性示踪物的扩散、聚合体网格上的小珠的动力学特征等，表现出了欠扩散的输运特征。而像旋转流体的特殊范畴、固体表面上的聚集体的滑动扩散、速度场中的层流、Richadson 扰动的扩散、量子光学、细胞内不均匀摇摆的输运、单分子光谱、等离子体的扰动、细菌的运动以及信天翁的飞行等则表现出超扩散的行为。

在关于反常扩散的研究中，通常采用了分数布朗运动方法、广义朗之万方法、广义主方程方法、广义扩散方程、广义的热力学方法。现在人们普遍接受的是广义的朗之万方法、广义扩散方程方法和连续时间随机行走方法。

6.1 朗之万方程与反常扩散的描述

本节通过动力学范畴的朗之万方程来描述反常扩散现象，得到一些合理的结果。曾经讨论了布朗粒子的一维经典的朗之万方程：

$$\ddot{x} = -\gamma\dot{x} + F(t) \tag{6-1}$$

此处，为方便计将布朗粒子的质量取为 ·。随机力 $F(t)$ 为零中心的高斯随机力，有如下的关联函数：

$$\langle F(t)F(t')\rangle = 2D_0\delta(t-t') \tag{6-2}$$

式中，γ 为单位质量的黏滞系数，$\ddot{x}$ 为位移变量；D_0 为扩散系数。对方程式6-2已经在前面第二章讨论知道，其分布函数解的形式是高斯分布的形式，方均位移是满足爱因斯坦关系的正常扩散。

然而当布朗粒子在稠密的流体或在渗透孔中的有内禀自由度的流体中运动时，随机耗散力的关联函数却表现出幂指数的时间关联，即所谓的随时间的长尾分布（色噪声），而非正常扩散中的δ函数。作为一般例子，考虑布朗粒子在具有随机关联函数 $f(x)$ 的高斯色噪声的力场中运动，此时的动力学方程为广义的朗之万方程。可将广义的朗之万方程写为：

$$\ddot{x} + \int_0^t \gamma(t-\tau)\dot{x}(\tau)\mathrm{d}\tau + f(x) = F(t) \tag{6-3}$$

注意，上式中的黏滞系数具有时间关联性（时间记忆），而随机力 $F(t)$ 所具有的时间随机关联函数为：

$$C(t-t') = \langle F(t)F(t)\rangle \tag{6-4}$$

不失一般性，可将方程的初始条件确定为 $x(0) = x_0, \dot{x}(0) = \dot{x}_0$。

对于内噪声，涨落耗散产生于同一根源，系统最终达到热平衡态。此时的黏滞函数 $\gamma(t)$ 与噪声的关联函数之间由第二涨落耗散定理联系起来：

$$C(t) = k_B T\gamma(t) \tag{6-5}$$

而对于外噪声，涨落和耗散的来源不同，黏滞核函数和噪声的随机关联函数之间彼此独立，不能够用涨落耗散定理联系。此种情形，系统不能够达到热平衡。

对广义朗之万方程式6-3，如果外场为谐振子势 $f(x(t)) = \omega_0^2 x(t)$，根据拉普拉斯变换及逆变换的性质，得到如下关系：

$$\omega^2\hat{x}(\omega) + \omega\hat{x}(\omega)\hat{\gamma}(\omega) + \omega_0^2\hat{x}(\omega) = \hat{F}(\omega) \tag{6-6}$$

将上式变形为：

$$\hat{x}(\omega) = \frac{\hat{F}(\omega)}{\omega^2 + \hat{\gamma}(\omega)\omega + \omega_0} = \hat{F}(\omega)\hat{H}(\omega) \tag{6-7}$$

对上式实施逆拉普拉斯变换，考虑零初始条件，并令：

$$\langle x(t)\rangle = \dot{x}_0 H(t) + x_0 K_x(t), \qquad \tilde{\gamma}(\omega) = \int_0^\infty e^{-\omega t}\gamma(t)\mathrm{d}t$$

$$K_x(t) = 1 - \omega_0^2\int_0^t H(\tau)\mathrm{d}\tau, \qquad h(t) = \frac{\mathrm{d}H(t)}{\mathrm{d}t}$$

$$\langle \dot{x}(t)\rangle = \dot{x}_0 h(t) - \omega^2 x_0 H(t) \tag{6-8}$$

则得到：

$$x(t) = \langle x(t) \rangle + \int_0^t H(t-\tau)F(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{6-9}$$

$$\dot{x}(t) = \langle \dot{x}(t) \rangle + \int_0^t h(t-\tau)F(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{6-10}$$

从方程式6-9，式6-10所表述的关系代入对称的关联函数，则得到广义朗之万方程的位移、速度的二阶矩的表达式：

$$\sigma_{xx}(t) = \langle [x(t) - \langle x(t) \rangle]^2 \rangle = 2\int_0^t H(t_1)\mathrm{d}t_1 \int_0^{t_1} H(t_2)C(t_1 - t_2)\mathrm{d}t_2 \tag{6-11}$$

$$\sigma_{vv}(t) = \langle [\dot{x}(t) - \langle \dot{x}(t) \rangle]^2 \rangle = 2\int_0^t h(t_1)\mathrm{d}t_1 \int_0^{t_1} h(t_2)C(t_1 - t_2)\mathrm{d}t_2 \tag{6-12}$$

$$\begin{aligned}\sigma_{xv}(t) &= \langle [x(t) - \langle x(t) \rangle][\dot{x}(t) - \langle \dot{x}(t) \rangle] \rangle \\ &= 2\int_0^t H(t_1)\mathrm{d}t_1 \int_0^{t_1} h(t_2)C(t_1 - t_2)\mathrm{d}t_2\end{aligned} \tag{6-13}$$

从式6-11，式6-12，式6-13，可以得到对称的关系：

$$\sigma_{xv}(t) = \frac{\dot{\sigma}_{xx}(t)}{2} \tag{6-14}$$

以上所得出的二阶矩关于内、外噪声均存在时有效。更进一步，二阶矩可以简化为：

$$\sigma_{xx} = \mathrm{k_B}T\left\{2\int_0^t H(\tau)\mathrm{d}\tau - H^2(t) - \omega_0^2\left[\int_0^t H(\tau)\mathrm{d}\tau\right]^2\right\} \tag{6-15}$$

$$\sigma_{xv}(t) = \mathrm{k_B}TH(t)\left[1 - H(t) - \omega^2\int_0^t H(\tau)\mathrm{d}\tau\right] \tag{6-16}$$

$$\sigma_{vv}(t) = \mathrm{k_B}T[1 - h^2(t)\omega^2 H^2(t)] \tag{6-17}$$

由于噪声 $F(t)$ 的高斯性质和朗之万方程的线性性，联合概率密度 $p(x,v,t)$ 应该是高斯形式的。与此高斯形式联合概率密度相关联的联合的特征函数（概率密度函数的谱函数）为：

$$\hat{p}(\mu,\rho,t) = \exp\left\{\mathrm{i}\langle x(t) \rangle\mu + \mathrm{i}\langle \dot{x}(t) \rangle\rho - \frac{\sigma_{xx}\mu + 2\sigma_{xv}(t)\rho\mu + \sigma_{vv}\rho^2}{2}\right\} \tag{6-18}$$

将式6-18代入定义式6-8中的第一、第三、第五式，注意到拉普拉斯变换的微分性质和二阶矩的表达式6-11～式6-13，则得到下述方程：

$$\begin{aligned}\frac{1}{\hat{p}}\frac{\partial\hat{p}}{\partial t} = {} & \mathrm{i}\dot{x}_0[h(t)\mu + \dot{h}(t)\rho] - \mathrm{i}\omega_0^2 x_0[H(t)\mu + h(t)\rho] - \\ & \frac{1}{2}[\dot{\sigma}_{xx}^2\mu^2 + \sigma_{xv}^2\rho\mu + \dot{\sigma}_{vv}^2\rho]\end{aligned} \tag{6-19}$$

$$\frac{1}{\hat{p}}\frac{\partial\hat{p}}{\partial\rho} + \sigma_{vv}^2\rho + \sigma_{xv}^2\mu = \mathrm{i}\dot{x}_0 h(t) - \mathrm{i}x_0\omega_0^2 H(t) \tag{6-20}$$

$$\frac{1}{\hat{p}}\frac{\partial\hat{p}}{\partial\mu} + \sigma_{xv}^2\rho + \sigma_{xx}^2\mu = \mathrm{i}\dot{x}_0 H(t) + \mathrm{i}x_0 K_s(t) \tag{6-21}$$

对方程式6-20，式6-21求平均，经过简单代数运算则得到：

$$i\dot{x}_0 = \frac{1}{\Delta(t)}\left\{\frac{H(t)\partial\hat{p}}{\hat{p}\partial\mu} + \frac{K_x(t)\partial\hat{p}}{\omega_0^2\hat{p}\partial\rho} + \rho\left[H(t)\sigma_{xv}^2 + \frac{K_x(t)}{\omega_0^2}\sigma_{vv}^2\right] + \mu\left[H(t)\sigma_{xx}^2 + \frac{K_x(t)}{\omega_0^2}\sigma_{xv}^2\right]\right\} \tag{6-22}$$

$$i\omega_0^2 x_0 = \frac{1}{\Delta(t)}\left\{\frac{h(t)\partial\hat{p}}{\hat{p}\partial\mu} - \frac{H(t)\partial\hat{p}}{\hat{p}\partial\rho} + \rho[h(t)\sigma_{xv}^2 - H(t)\sigma_{vv}^2] + \mu[h(t)\sigma_{xx}^2 - H(t)\sigma_{xv}^2]\right\} \tag{6-23}$$

将式6-22，式6-23代入式6-19后再计算式6-14，最后得到：

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + v\frac{\partial}{\partial x} - \tilde{\omega}_0^2(t)x\frac{\partial}{\partial v}\right]p(x,v,t) = \tilde{\gamma}(t)\frac{\partial}{\partial v}vp(x,v,t) + \phi(t)\frac{\partial^2 p(x,v,t)}{\partial v^2} + \psi(t)\frac{\partial^2}{\partial x\partial v}p(x,v,t) \tag{6-24}$$

上式中的系数函数定义为：

$$\tilde{\gamma}(t) = -\frac{d\gamma}{dt}\ln(\Delta(t))$$

$$\tilde{\omega}(t) = \frac{-H(t)\dot{h}(t) + h^2(t)}{\Delta(t)}$$

$$\Delta(t) = \frac{h(t)}{\omega_0^2}\left[1 - \omega_0^2\int_0^t H(\tau)d\tau\right] + H^2(t)$$

$$\phi(t) = \tilde{\omega}^2(t)\sigma_{xv} + \tilde{\gamma}(t)\sigma_{vv} + \frac{1}{2}\dot{\sigma}_{vv}$$

$$\psi(t) = \dot{\sigma}_{xv} + \tilde{\gamma}(t)\sigma_{xv} + \tilde{\omega}^2(t)\sigma_{xx} - \sigma_{vv} \tag{6-25}$$

对于上述的广义的福克—普朗克无论内外的高斯噪声均成立。

在内噪声情形，使用内噪声对应的二阶矩表达式6-15，式6-17，可以把相空间中的扩散系数简化为：

$$\phi(t) = k_B T\tilde{\gamma}(t),\quad \psi(t) = \frac{k_B T}{\omega_0^2}(\tilde{\omega}^2(t) - \omega_0^2(t)) \tag{6-26}$$

倘若考虑外场$f(x) = 0$和黏滞函数$\gamma(t)$无时间关联的情形，则广义的朗之万方程退化为经典朗之万方程。

广义朗之万方程式6-19的解的形式为：

$$p(x,v,t) = \frac{1}{2\pi\sqrt{\sigma_{xx}\sigma_{vv} - \sigma_{xv}^2}} \times \exp\left\{\frac{-\sigma_{vv}(x - \langle x\rangle)^2 + 2(x - \langle x\rangle)(v - \langle\dot{x}\rangle)\sigma_{xv} - \sigma_{xx}(v - \langle\dot{x}\rangle)}{2(\sigma_{xx}\sigma_{vv} - (\sigma_{xv})^2)}\right\} \tag{6-27}$$

令特征函数式 6-18 中的 $\mu=0$，经过长度计算，相空间边界的概率密度函数满足下列方程：

$$\frac{\partial p(v,t)}{\partial t}=\xi(t)\frac{\partial}{\partial v}vp(v,t)+D_v\frac{\partial^2 p(v,t)}{\partial v^2} \tag{6-28}$$

上式中的扩散和漂移系数定义为：

$$\xi(t)=-\frac{\ln\langle\dot{x}\rangle}{\mathrm{d}t},D_v=\xi(t)\sigma_{vv}(t)+\frac{1}{2}\dot{\sigma}_{vv}(t) \tag{6-29}$$

在内噪声情形，相空间的扩散系数可简化为：

$$D_v(t)=\mathrm{k_B}T\left\{h(t)\left[\frac{\mathrm{d}h(t)}{\mathrm{d}t}-\xi(t)h(t)\right]+\xi(t)+\omega_0^2H(t)[h(t)-\xi(t)H(t)]\right\} \tag{6-30}$$

如果令特征函数式 6-18 中的 $\rho=0$，通过代数运算，可以得到实空间中的边界的概率密度函数满足于：

$$\frac{\partial p(x,t)}{\partial t}=[\omega_0^2x_0H(t)-\dot{x}_0h(t)]\frac{\partial p(x,t)}{\partial x}+\sigma_{vv}(t)\frac{\partial^2 p(x,t)}{\partial x^2} \tag{6-31}$$

应该注意到，实空间中的边界概率密度函数的推导中，所用的二阶矩均由式 6-13 ~ 式6-21 所定义。从方程式 6-19 到式 6-26，形成了由内外的高斯色噪声驱动的随机过程的完备解。

考虑自由场中的布朗粒子的运动，此时，广义朗之万方程中的 $f(x)=0$。在涨落耗散定理的前提下，对于存在的内噪声具有长尾的时间关联（色噪声）：

$$C(t)=\langle F(0)F(t)\rangle=F_0(\beta)t^{-\beta}\qquad(0<\beta<2) \tag{6-32}$$

在 $0<\beta<1$，$1<\beta<2$ 这样两个开区间，关联函数式 6-32 在变换为拉普拉斯谱函数后，使用拉普拉斯变换在原点领域的渐进展开定理而得到其渐进行为：

$$\hat{C}(\omega)\sim d_0\Gamma(1-\beta)\omega^{\beta-1} \tag{6-33}$$

上式中的 d_0 是正的比例系数。将上式代人速度关联函数的拉普拉斯谱，则得到如下近似关系：

$$\hat{h}(\omega)=[\omega+\hat{C}(\omega)]^{-1}\sim\frac{\omega^{1-\beta}}{d_0\Gamma(1-\beta)}\qquad(\omega\to 0) \tag{6-34}$$

在此，比例系数并非主要因素。应用拉普拉斯变换的渐进性质，我们即得到 $1<\beta<2$ 时的速度关联的渐进行为：

$$\frac{h(t)\sim t^{\beta-2}}{d_0\Gamma(\beta-1)|\Gamma(1-\beta)|}=\frac{(\beta-1)t^{\beta-2}}{d_0\Gamma(\beta-1)\Gamma(2-\beta)} \tag{6-35}$$

而当 $0<\beta<1$ 时，速度关联函数的渐进行为为：

$$h(t)\sim(\beta-1)t^{\beta-2}[d_0\Gamma(\beta-1)\Gamma(2-\beta)]$$

$$=\frac{(\beta-1)t^{\beta-2}}{d_0\Gamma(|\beta-1|)\Gamma(2-\beta)}\quad(t\to\infty) \tag{6-36}$$

结合式 6-35，式 6-36 两式，最后得到：

$$h(t) \sim \frac{(\beta - 1)t^{\beta-2}}{\Gamma(|\beta - 1|)\Gamma(2-\beta)} \quad (0 < \beta < 1 \text{或} 1 < \beta < 2) \tag{6-37}$$

因此在 $(1 < \beta < 2)$ 时，速度关联函数按正幂指数的长尾规律递增。这意味着：如果粒子在此时刻有正的速度值，在未来的时间里，它将记住这个正号。根据式 6-15 的矩的定义，可以得到方均位移的渐进行为：

$$\sigma_{xx} \sim t^{\beta} \quad (0 < \beta < 2) \tag{6-38}$$

这是对应超扩散的情形。

当 $0 < \beta < 1$ 时，可以得到速度关联函数为：

$$h(t) \sim \frac{(\beta - 1)t^{\beta-2}}{\Gamma(1-\beta)\Gamma(2-\beta)} \tag{6-39}$$

显然，速度关联函数按负幂指数以长尾分布递减。这意味着如果粒子在此刻具有 x 的正方向的运动，则在以后的时刻，它将趋于沿负的方向的运动。对于这种情形，我们把速度自相关联分为常数和非常数两种类别加以讨论。

对于 $0 < \beta < 1$，$\int_0^{\infty} h(t)\mathrm{d}t \neq$ 常数时，根据矩的计算表达式 6-11，得到方均位移的渐进表达式：

$$\sigma_{xx}(t) \sim t^{\beta} \qquad (0 < \beta < 1) \tag{6-40}$$

上式表述了布朗粒子的空间运动在此情形表现为欠扩散。而对于 $0 < \beta < 1$，$\int_0^{\infty} h(t)\mathrm{d}t =$ 常数时，布朗粒子的空间运动将表现为正常扩散。特别是，当 $\beta = 1$ 时，从式 6-11 得到：

$$\sigma_{xx}(t) \sim t\ln t \tag{6-41}$$

此时布朗粒子将进行另一种类型的反常扩散。

从式 6-31 我们可以得到在零初始条件 $p(x,0) = \delta(x)$ 下的欠扩散和超扩散的密度分布函数 PDF 为：

$$p(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi \tilde{D} t^{\beta}}} \exp\left\{\frac{-(x - \langle x \rangle)^2}{4\tilde{D}t^{\beta}}\right\} \tag{6-42}$$

注意，上式中的 $\tilde{D}$ 表示正比于 $k_B T/[\beta\Gamma(|1-\beta|)\Gamma(2-\beta)]$ 的系数。上式所表示的密度函数 PDF 具有自相似性：

$$p(b^{\beta/2}(x - \langle x \rangle, bt)) = b^{-\beta/2} p(x,t) \tag{6-43}$$

以上所讨论的是内噪声对反常扩散的影响。当有外噪声存在时，由于驱动噪声和耗散来源可能不同，因此系统将会处于非平衡状态。这意味着涨落和耗散是独立的，因此涨落耗散定理不能直接应用。考虑黏滞记忆核函数为 $\gamma(t) \sim t^{\theta}, (0 < \theta < 1)$，而噪声的关联函数具有长尾关系，形式如下：

$$C(t) = \langle F(0)F(t) \rangle = F_0(\beta) t^{-\beta} \quad (0 < \beta < 1) \tag{6-44}$$

这类噪声通常用于电子电路中的反馈回路、Kalman 滤波器等。根据二阶矩的表达式 6-11，得到如下的渐进行为：

$$\sigma_{xx}(t) \sim \text{const} \quad (2\theta < \beta)$$

$$\sigma_{xx}(t) \sim \ln t \quad (2\theta = \beta)$$

$$\sigma_{xx}(t) \sim t^{2\theta-\beta} \quad (2\theta > \beta) \tag{6-45}$$

从上式可以看出，在 $2\theta-\beta<1$，$2\theta-\beta=1$，$2\theta-\beta>1$ 的条件下，布朗粒子分别对应了欠扩散、正常扩散、超扩散行为。

在非平衡统计力学的统一构架中，粒子在色噪声的驱动下的行为由广义朗之万方程描述。可以从朗之万方程而得到福克—普朗克方程，最后由初始条件得到密度分布函数。

6.2 随机环境中的 lèvy 飞行

6.2.1 "淬火近似"的朗之万方程的描述

幂律噪声构成的随机环境将导致 lèvy 飞行。lèvy 飞行描述了许多的物理过程，诸如：生物细胞内的自扩散、不同种类的颗粒物质的输运等。在随机漂移力场中，考虑到瞬间无序的淬火过程，在此情形下，朗之万方程中的惯性项可略去，简化后的一维朗之万方程可以写为：

$$\frac{\mathrm{d}x(t)}{\mathrm{d}t} = F(x(t)) + \xi(t) \tag{6-46}$$

此处的随机力是遵从幂律的均匀分布的白噪声：

$$p(\xi)\mathrm{d}\xi \propto \xi^{-1-\varepsilon}\mathrm{d}\xi \tag{6-47}$$

式中的 α 为特征指标。对于正常情形，引入 UV 截断（低端截断）$\xi \sim a$，$\varepsilon>0$，a 为微观的步长。对于 $\varepsilon>2$，二阶矩有限 $\langle\xi^2\rangle=\int p(\xi)\xi^2\mathrm{d}\xi$，特征步长由二阶矩确定。对于 $1<\varepsilon<2$，二阶矩发散，但是平均步长 $\langle\xi\rangle$ 有限。而在区间 $0<\varepsilon<1$，一阶矩发散，平均步长无定义。

噪声 ξ 描述了布朗粒子连续行走的 lèvy 步长。ξ 将驱动布朗粒子的空间位移 x。如果考虑力场是瞬间剧变（淬火过程），力场对布朗粒子作用的空间分布是高斯分布：

$$p(F) \propto \exp\left[-\frac{1}{2}\iint F^{\alpha}(x)\Delta^{-\alpha\beta}(x-x')F^{\beta}(x')\mathrm{d}x\mathrm{d}x'\right] \tag{6-48}$$

随机力的关联函数为：

$$\langle F^{\alpha}(x)F^{\beta}(x')\rangle_F = \Delta^{\alpha\beta}(x-x') \tag{6-49}$$

对于随机力场 $F(x)=0$ 的情形，得到简化的随机动力学方程式 6-46 的满足边界条件 $p(x,t)=\langle\delta(x_0-x(t))\rangle$ 的 PDF 解的标量形式为：

$$\begin{aligned} P(x,t) &= \int \frac{1}{2\pi}\exp(\mathrm{i}kx - D_1k^{\mu}|t|)\mathrm{d}k \\ &= |t|^{-\frac{1}{\mu}}G\left(\frac{r}{|t|^{1/\mu}}\right) \end{aligned} \tag{6-50}$$

上式中 D_1 是时间标度的扩散系数。

标度指标 μ 依赖于 ε。对于 $\varepsilon>2$，$\mu=2$，标度函数 $G(x)$ 遵从中心极限定理。对于

$\varepsilon < 2$，$\varepsilon = \mu$；根据标度体系，可以从式6-50导出方均位移关系：

$$\langle x^2(t) \rangle = \int P(x,t)x^2 dx \propto t^{\frac{2}{\varepsilon}} \tag{6-51}$$

因此，这样的过程描述了反常扩散中的超扩散，即通常所说的 lèvy 飞行。

6.2.2 “淬火近似”的福克—普朗克方程的描述（微扰理论）

对于急剧变化的力场中的布朗粒子的运动，也可以用福克—普朗克方程加以描述。“淬火近似”的广义朗之万方程可以写为：

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\nabla[F(x)P(x,t)] + D_1 \nabla^{\mu} P(x,t) + D_2 \nabla^2 P(x,t) \tag{6-52}$$

上式中包含的原始的扩散项 $D_2 \nabla^2 P(x,t)$ 起源于噪声分布 $p(\xi)$ 的低频部分。“分数”梯度算符 ∇^{μ} 是 $-k^{\mu}$ 的傅里叶变换，而且是空间非局域的积分算符，反映了布朗粒子的长程行走。

定义函数：

$$\tilde{P}(k,\omega) = \iint P(x,t)\theta(t)\exp(\mathrm{i}\omega t - \mathrm{i}kx)\,dx dt \tag{6-53}$$

上式中的函数 $\theta(t)$ 是步长函数。引入无维度的耦合强度 λ，得到：

$$(-\mathrm{i}\omega + D_1 k^{\mu} + D_2 k^2)\tilde{P}(k,\omega) = \tilde{P}_0(k) - \mathrm{i}\lambda k \int \frac{1}{2\pi} F(k-p)P(p,\omega)\,dp \tag{6-54}$$

上式中的力场的平均满足关系式6-49，等价于对所有的力偶进行缩并。$\tilde{P}_0(k) = \tilde{P}(k,t=0)$ 为初始分布。考虑各向同性的零邻域关联 $\Delta^{\alpha\beta}(k) = \Delta\delta^{\alpha\beta}$，引入 UV 截断并假定 $0 < k$，$p < 1$。重申方程式6-54，区分自能和最强耦合；在空间维度小于指标μ 的条件下，力的关联并修正到 Δ 的一阶项；并且考虑空间的维度数小于 $(2\mu - 2)$ 时的最强耦合；最后得到次要项 $D_2 k^2$ 的发散分布。要得到衰退的微扰理论和导出力的平均分布的标量性质以及方均位移，需要进行重整化分析。将力在壳内 $e^{-l} < k$，$p < 1$，平均，得到修正后的福克—普朗克方程：

$$\begin{aligned}&[-\mathrm{i}\omega + D_1 k^{\mu} + (D_2 + \delta D_2)k^2]\tilde{P}(k,\omega) \\ &= \tilde{P}_0(k) - \mathrm{i}(\lambda + \delta\lambda)k \int \frac{F(k-p)P(p,\omega)}{2\pi}dp\end{aligned} \tag{6-55}$$

力的关联函数在条件 $0 < k,p < e^{-l}$ 下满足下述关系：

$$\langle F^{\alpha}(k)F^{\beta}(p)\rangle_F = (\Delta + \delta\Delta)\delta^{\alpha\beta}(2\pi)\delta(k+p) \tag{6-56}$$

注意，并没有修正到主要的 lèvy 项。对于小参量 l，$\delta D_2, \delta\lambda, \delta\Delta$ 的修正正比于 l。从一些简单的分布形式，计算出一阶的循环量：

$$\delta D_2 = A' \frac{D_1(d-\mu) + D_2(d-2)}{(D_1 + D_2)^2}\lambda^2 \Delta l$$

$$\delta\lambda = -C' \frac{\lambda^3 \Delta}{(D_1 + D_2)^2} l$$

$$\delta\Delta = -B'\frac{\lambda^2\Delta^2}{(D_1+D_2)^2}l \tag{6-57}$$

上式中 A'，B'，C'是几何因子。引入标量：

$k' = ke^l, p' = pe^l, \omega' = \omega e^{\alpha(l)}, P'(k',\omega') = P(k,\omega)e^{\alpha(l)}, F'(k') = F(k)e^{\beta(l)}, 0 < k', p' < 1$

从重整化的福克-普朗克方程和力的关联函数出发，调整$\beta(l)$因子，使耦合强度$\lambda = 1$。设置$\alpha(l) = \int_0^l z(l')dl'$，选择$z(l) = \mu$，以使得$D(l) = D_1$，则很快得到关于$D_2$、$\Delta$的重整化群方程：

$$\frac{dD_2}{dl} = (\mu-2)D_2 + A\frac{D_1(d-\mu)+D_2(d-2)}{(D_2+D_1)^2}\Delta$$

$$\frac{d\Delta}{dl} = (2\mu-d-2)\Delta - B\frac{\Delta^2}{(D_1+D_2)^2} \tag{6-58}$$

上式中$A = (1/2)S/(2\pi)$，$B = 2S/(2\pi)$，$S = 2\pi/\Gamma(1/2)$。

注意到，当$\mu < 3/2$时，方程式6-58有稳定点$D_2^* = 0$，$\Delta^* = 0$。这说明了两个问题：(1) 与主要的lèvy项相比，次要项D_2k^2标度为0；(2) 由Δ表征的"淬火过程"导致的无序，成为了细节而非过程中的主流。长程的lèvy步长成为主要因素，控制了整个标量过程。$D_2(l)$与$\Delta(l)$所在的线性标量区域中（也就是轨道以确定的斜率通过固定的点的区域），相比较而言前者更依赖于μ，而且在μ与空间维度数相等时，达到最大值；这恰巧是微扰理论开始导致D_2的发散分布的区域。而在$3/2 < \mu < 2$时，不可忽略的固定点显现出来，描述为：

$$D_2^* = (A/B)\frac{D_1(1-\mu)(2\mu-3)}{2-\mu+(A/B)(2\mu-3)}$$

$$\Delta^* = \frac{(2\mu-3)(D_1+D_2^*)^2}{B} \tag{6-59}$$

稳定点D_2^*说明，与lèvy项D_1k^μ相比，次要的扩散项D_2k^2导致了分布。固定点Δ^*说明，当空间维度数d小于临界维度数$d_c = 2\mu - 2$时，绝热的无序变为了枝节问题。固定点的扩散系数的值D_2^*为负，这是由于所连接的环境在$\mu < 1 + d/2, D_2^* = 0$时导致了正常的扩散。我们也注意到，与布朗粒子的运动情况有所不同，临界维度数dc少于分数维度数$d_F = \mu$。对于$\mu \to 2$，从方程式6-59第一式得到$D_0^* \to -D_1$，此时福克—普朗克方程中的lèvy项D_1k^μ抵消扩散项D_2k^2；产生这一现象的原因，主要是没有修正到一阶的循环量，或者说布朗粒子运动恰好处于临界维度等于空间维度的状况。

从所导出的重整化群方程，推断存在标量关系：

$$\langle P(k,\omega,\Delta)\rangle_F = e^{\alpha(l)}\langle P(ke^l,\omega e^{\mu l},\Delta^*)\rangle_F \tag{6-60}$$

在固定点的邻域，设置$\alpha(l) \propto \mu l$，选择$ke^l \sim 1$，则有关系：

$$\langle P(k,\omega,\Delta)\rangle_F = k^{-\mu}L\left(\frac{k}{\omega^{1/\mu}}\right) \tag{6-61}$$

将上式实施逆傅里叶—拉普拉斯变换，可知该分布的方均位移有渐进行为：

$$\langle\langle r^2(t)\rangle\rangle_p \propto t^{2/\mu} \tag{6-62}$$

由上式可以看出，瞬间的“淬火过程”在平均力场分析中将表现出反常扩散行为。

6.3　分数微分方程和分数波动方程

6.3.1　分数扩散和波动方程

设 y 是未确定的拓扑逻辑矢量空间（施瓦茨空间）中的区域 R_+ 连续函数，定义为：

$$y_0(t) = y(t) \tag{6-63}$$

$$y_m(t) = \frac{1}{(m-1)!}\int_0^t (t-\tau)^{m-1} y(\tau)\mathrm{d}\tau \quad (m \in N) \tag{6-64}$$

上式中 y_m 是 m 阶的连续函数，N 是自然整数，其 k 阶导数表述为：

$$y_m^{(k)}(t) = y_{m-k}(t) \quad (0 \leqslant k \leqslant m) \tag{6-65}$$

其初值问题表示为：

$$z^{(m)}(t) = y(t) \tag{6-66}$$

$$z^{(k)}(0) = c_k \quad (0 \leqslant k \leqslant m-1, m \in N) \tag{6-67}$$

由微分方程理论可知，该初值问题有唯一解：

$$z(t) = \sum_{k=0}^{m-1} \frac{c_k}{k!}t^k + \frac{1}{(m-1)!}\int_0^t (t-\tau)y(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{6-68}$$

注意：方程式 6-68 与方程式 6-66，式 6-67 是等价的。在方程式 6-68 中的限制 $m \in N$ 不再保持的情况下，我们具有的解的一般形式是：

$$z(t) = \sum_{k=0}^{m-1} \frac{c_k}{k!}t^k + \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\int_0^t (t-\tau)y(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{6-69}$$

$$m-1 < \alpha \leqslant m, m \in N \tag{6-70}$$

可以容易证明，函数 $z(t)$ 至少具有 $m-1$ 阶连续的关于时间的导数，而且形式满足式 6-66，式 6-67。

如果方程式 6-66，式 6-67 中函数 y 没有直接地给出，而是通过映射 Φ 表示出来：

$$y = \Phi(z) \tag{6-71}$$

上式中的 Φ 变换将在 R_+ 上的连续函数组映射到自身，方程式 6-68 ~ 式 6-70 变成了积分方程，方程式 6-68 与方程式 6-66，式 6-67 等价。如果变换 Φ 是线性的，那么，积分方程亦是线性的。对于与积分方程式 6-69，式 6-70 相关联的变换 Φ，积分方程将被直接地解出。

考虑变换：

$$z(t): D \to R, \quad t \in R_+ \tag{6-72}$$

上式中 D 是 n 维空间的域。使用如下表示：

$$[z(t)](x) = u(x,t) \tag{6-73}$$

也就是说 u 是从 $D\times R_+$ 到 R 的变换。选取变换：

$$[\Phi(z)(t)](x)=\Delta u(x,t)=\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial^2 u(x,t)}{\partial x_i^2} \tag{6-74}$$

关于变换 Φ，从式6-66，式6-67 得到初值问题：

$$\frac{\partial^m u}{\partial t^m}=\Delta u \tag{6-75}$$

$$\left.\frac{\partial^k u(x,t)}{\partial t^k}\right|_{t=0}=f_k(x)\quad(0\leqslant k\leqslant m-1) \tag{6-76}$$

上式即典型的扩散（$m=1$）和波动方程（$m=2$）。

将式6-75，式6-76 经过积分方程式6-68 并使用初始条件，再由方程式6-69，式6-70 得到：

$$u(x,t)=\sum_{k=0}^{m-1}\frac{1}{k!}f_k(x)t^k+\frac{1}{\Gamma(\alpha)}\int_0^t(t-\tau)^{\alpha-1}\Delta u(x,\tau)\mathrm{d}\tau \tag{6-77}$$

$$m-1<\alpha\leqslant m\qquad(m=1,2) \tag{6-78}$$

注意到 m 的区域限制，它使得方程式6-77 的 m 因子变为多余。将式6-77，式6-78 方程称为分数扩散（$m=1$）或分数波动方程（$m=2$），通称分数微分方程。对于分数微分方程，考虑变换 Φ 的形式为：

$$\gamma=-\lambda z\qquad(\lambda\in R_+) \tag{6-79}$$

在域 R_+ 上 ϕ 的拉普拉斯变换定义为：

$$\hat{\phi}(\omega)=\int_0^\infty\phi(t)e^{-\omega t}dt \tag{6-80}$$

梅林变换定义为：

$$\hat{\Phi}(s)=\int_0^\infty t^{s-1}\phi(t)dt \tag{6-81}$$

梅林和拉普拉斯变换之间的关系可以表示为：

$$\hat{\Phi}(s)=\frac{1}{\Gamma(1-s)}\int_0^\infty\omega^{-s}\hat{\phi}(\omega)d\omega \tag{6-82}$$

对方程式6-69 实施拉普拉斯变换，得到：

$$\hat{z}(\omega)=\sum_{k=0}^{m-1}c_k(\omega^\alpha+\lambda)^{-1}\omega^{\alpha-k-1} \tag{6-83}$$

由式6-82，式6-83 可以得到：

$$\hat{z}(s)=\alpha^{-1}\sum_{k=0}^{m-1}c_k\lambda^{-(k+s)/\alpha}\frac{\Gamma((k+s)/\alpha)\Gamma(1-(k+s)/\alpha)}{\Gamma(1-s)} \tag{6-84}$$

根据 Fox 函数的定义：

$$H_{p,q}^{m,n}(z)=H_{p,q}^{m,n}\left[z\left|\begin{matrix}(a_p,A_p)\\(b_q,B_q)\end{matrix}\right.\right]=H_{p,q}^{m,n}\left[z\left|\begin{matrix}(a_1,A_1),(a_2,A_2),\ \ ,(a_p,A_p)\\(b_1,B_1),(b_2,B_2),\ \ ,(b_q,B_q)\end{matrix}\right.\right]=\frac{1}{2\pi i}\int_L X(s)z^s ds \tag{6-85}$$

式中

$$X(s) = \frac{\prod_{j=1}^{m}\Gamma(b_j - B_j s)\prod_{j=1}^{n}\Gamma(1 - a_j + A_j s)}{\prod_{j=1+m}^{q}\Gamma(1 - b_j + B_j s)\prod_{j=1+n}^{p}\Gamma(a_j - A_j s)}$$

由路径积分的理论知，Fox 函数具有级数表示形式：

$$H_{p,q}^{m,n}(z) = \sum_{h=1}^{m}\sum_{v=0}^{\infty}\frac{\prod_{j=1,j\neq h}^{m}\Gamma(b_j - B_j(b_h + v)/B_h)\prod_{j=1}^{n}\Gamma(1 - a_j + A_j(b_h + v)/B_h)}{\prod_{j=1+m}^{q}\Gamma(1 - b_j + B_j(b_h + v)/B_h)\prod_{j=1+n}^{p}\Gamma(a_j - A_j(b_h + v)/B_h)} \times \frac{(-1)^v z^{(b_h+v)/B_h}}{v!B_h} \tag{6-86}$$

考虑对式 6-84 实施逆梅林变换，注意式 6-85 的路径积分恰是逆梅林变换的定义，则得到式 6-84 的解为：

$$z(t) = \alpha^{-1}\sum_{k=0}^{m-1}c_k t^k H_{1,2}^{1,1}\left(\lambda^{1/\alpha}t \,\middle|\, \begin{matrix}(0,1/\alpha)\\(0,1/\alpha)\ (-k,1)\end{matrix}\right) \tag{6-87}$$

代入 Fox 函数的级数表示，则得到：

$$z(t) = \sum_{k=0}^{m-1}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{c_k}{\Gamma(1 + k + j\alpha)}(-\lambda)^j t^{k+j\alpha} \tag{6-88}$$

将其代入分数微分方程可以证明，在变换 $y = -\lambda z$ 条件下的函数式 6-79 是满足分数微分方程式 6-64、式 6-66 的解。

6.3.2 分数扩散和波动方程的一般求解

对于（$0<\alpha<1$，$m=1$）和（$1<\alpha\leqslant 2$，$m=2$）所对应的分数扩散和分数波动方程，可以重写为：

$$u(x,t) = \sum_{k=0}^{m-1}\frac{1}{k!}f_k(x)t^k + \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\int_0^t(t-\tau)^{\alpha-1}\Delta u(x,\tau)\,\mathrm{d}\tau \tag{6-89}$$

式中，$f_k(0 \leqslant k \leqslant m-1)$ 作为初始条件，也即：

$$\left.\frac{\partial^k u(x,t)}{\partial t^k}\right|_{t=0} = f_k(x) \quad (0 \leqslant k \leqslant m-1) \tag{6-90}$$

将上式关于时间进行拉普拉斯变换，使用级数形式，得到：

$$\hat{u}(x,\omega) = \sum_{k=0}^{m-1}f_k(x)\omega^{-k-1} + \omega^{-\alpha}\Delta\hat{u}(x,\omega) \quad (\omega > 0) \tag{6-91}$$

或者写为：

$$\Delta\hat{u}(x,\omega) - \omega^{-\alpha}\hat{u}(x,\omega) = -\sum_{k=0}^{m-1}f_k(x)\omega^{\alpha-k-1} \tag{6-92}$$

由于微分算符是作用于空间的，因此上式可以简化为：

$$\Delta v(x) = \lambda^2 v(x) - g(x) \quad (\lambda^2 > 0) \tag{6-93}$$

式中，$g(x)$ 是已知的源项。式 6-93 的解的 一般形式为：

$$v(x) = w(x) + \int k(|x-y|,\lambda) g(y) \mathrm{d}y \tag{6-94}$$

方程式 6-95 中的 $w(x)$ 是任意形式的谐振子方程：

$$\Delta w(x) - \lambda^2 w(x) = 0 \tag{6-95}$$

的 一般解。根据零初始条件并用分离变量方法求解基本的扩散方程，核函数 $k(r,\lambda)$ 定义为：

$$k(r,\lambda) = (2\pi)^{-n/2}(r/\lambda)^{1-(n/2)} K_{1-(n/2)}(\lambda r) \tag{6-96}$$

式中，$K_{1-(n/2)}(\lambda r)$ 为第二类的贝塞尔函数。

设 $w(x) = 0$，于是从式 6-91 ~ 式 6-94 得到：

$$\hat{u}(x,\omega) = \sum_{k=0}^{m-1} \int \hat{G}_k^{\alpha}(|x-y|) f_k(y) \tag{6-97}$$

$$\hat{G}_k^{\alpha}(r,\omega) = k(r,\omega^{\alpha/2})\omega^{\alpha-k-1} \tag{6-98}$$

上式中的 G 函数为边界条件的格林函数。由于梅林变换的中间步骤的困难，使得上式的逆拉普拉斯变换很难进行。由式 6-82 得到：

$$\widetilde{G}_k^{\alpha}(r,s) = \frac{1}{\Gamma(1-s)} \int k(r,\omega^{\alpha/2})\omega^{\alpha-k-s-1} \mathrm{d}\omega \tag{6-99}$$

将式 6-96 代入，并利用贝塞尔函数的拉普拉斯变换：

$$\widetilde{K}_{\sigma}(s) = 2^{s-2}\Gamma\left(\frac{s-\sigma}{2}\right)\Gamma\left(\frac{s+\sigma}{2}\right) \tag{6-100}$$

我们得到：

$$\widetilde{G}_k^{\alpha}(r,s) = \alpha^{-1}\pi^{-n/2}2^{(-2(k+s)/\alpha)-n+2(k+s)/\alpha} \times \frac{\Gamma(1-(k+s)/\alpha)}{\Gamma(1-s)} \Gamma\left(\frac{n}{2} - \frac{k+s}{\alpha}\right) \tag{6-101}$$

对上式实施逆梅林变换，得到：

$$G_k^{\alpha}(r,t) = \pi^{n/2} 2^{(-2(k+s)/\alpha)-n+2(k+s)/\alpha} H_{1,2}^{2,0}\left(\frac{r}{2}t^{-\alpha/2} \,\middle|\, \begin{matrix} (1,\alpha/2) \\ ((n/2)-(k/\alpha)),(1-(k/\alpha),1/2) \end{matrix}\right) \tag{6-102}$$

上式中的 Fox 函数级数的形式用梅林变换谱表示为：

$$\widetilde{H}\Big|_{P,Q}^{M,N}(s) = \frac{A(s)B(s)}{C(s)D(s)} \tag{6-103}$$

上式中等号右边的 4 个函数为伽马函数的连乘：

$$
\left.\begin{aligned}
A(s) &= \prod_{j=1}^{M} \Gamma(b_j + \beta_j s) \\
B(s) &= \prod_{j=1}^{N} \Gamma(1 - a_j + \alpha_j s) \\
C(s) &= \prod_{j=M+1}^{Q} \Gamma(1 - b_j - \beta_j s) \\
D(s) &= \prod_{j=1+N}^{P} \Gamma(a_j + \alpha_j s)
\end{aligned}\right\} \tag{6-104}
$$

上式中，假设整数 M、N、Q、P 满足：

$$0 \leqslant N \leqslant P, \quad 1 \leqslant M \leqslant Q \tag{6-105}$$

式 6-104 中的所有连乘被设置等价于一个单元。参数 a_j，$1 \leqslant j \leqslant P$；$b_k$，$1 \leqslant k \leqslant Q$ 是任意的复数；而参数 α_j，$1 \leqslant j \leqslant P$；$\beta_k$，$1 \leqslant k \leqslant Q$ 则是正数。相应的，A、B 的相应的极的位置是不相交的。进一步假设：

$$\delta = \sum_{j=1}^{Q} \beta_j - \sum_{j=1}^{P} \alpha_j > 0 \tag{6-106}$$

则式 6-102 的 Fox 函数在此条件下导致了：

$$\alpha < 1 \tag{6-107}$$

当以上所有条件均满足时，Fox 函数式 6-103 为在 $z \neq 0$ 处的多值解析函数；此时的函数形式可以用留数定理写为：

$$\widehat{H}\Big|_{P,Q}^{M,N}(s) = -\sum_{s \in P(A)} \operatorname{res}\left(\frac{A(-s)B(-s)}{C(-s)D(-s)} z^{s}\right) \tag{6-108}$$

上式中 $P(A)$ 是 $A(-s)$ 的极的位置。如果 A、B 互换，则上式中的符号相应改变，于是得到 Fox 函数的渐进的展开式。当 z 的模很大时，在每一个均匀的闭合子域，我们均有：

$$|\arg z| < \frac{\pi}{2}\left\{\sum_{j=1}^{M} \beta_j - \sum_{j=1+M}^{Q} \beta_j + \sum_{j=1}^{N} \alpha_j - \sum_{j=1+N}^{P} \alpha_j\right\} \tag{6-109}$$

上式中括号中的求和运算被假设为正值。对于 $N = 0$，渐进的行为变为指数小量，此时有：

$$H_{P,Q}^{M,N}(z) \sim F z^{\gamma/\delta} \exp(-E^{1/\delta} \delta z^{1/\delta}) \tag{6-110}$$

在 z 的模很大时，顶点在原点的每一个均匀的封闭域均包含在 $|\arg z| < \delta\pi/2$ 之中，上式中的常数在此条件下可以给出为：

$$
\left.\begin{aligned}
\gamma &= \sum_{1}^{Q} b_j - \sum_{1}^{P} a_j + \frac{P - Q + 1}{2} \\
E &= \prod_{1}^{P} \alpha_j^{\alpha_j} \prod_{1}^{Q} \beta_j^{-\beta_j} \\
F &= (2\pi)^{(Q-P-1)/2} E^{\gamma/\delta} \delta^{1/2} \prod_{1}^{P} \alpha_j^{(1/2)-a_j} \prod_{1}^{Q} \beta_j^{\beta_j-(1/2)}
\end{aligned}\right\} \tag{6-111}
$$

将式 6-111 代人指数形式的渐进解式 6-110，得到：

$$G_k^\alpha(r,t) \sim \Gamma_k^\alpha r^{-[(1-\alpha)n+2k]/(2-\alpha)} t^{-[n\alpha/2-2k]/(2-\alpha)} \exp\{-(2-\alpha)\alpha^{\alpha/(2-\alpha)} 2^{-2/(2-\alpha)} \times r^{2/(2-\alpha)} t^{-\alpha/(2-\alpha)}\} \tag{6-112}$$

上式中的伽马函数符号的定义为：

$$\Gamma_k^\alpha = \pi^{-n/2} 2^{(2k-n)/(2-\alpha)} (2-\alpha)^{-1/2} \alpha^{[\alpha(n+1)/2-2k-1]/(2-\alpha)} \tag{6-113}$$

特别情形，当 $\alpha = 1$，$k = 0$ 时，将导致：

$$G_0^1(r,t) = (4\pi t)^{-n/2} \exp(-r^2/4t) \tag{6-114}$$

这种情形的解并不是渐进的，而是严格的解。实际上，这是高斯分布的典型形式。

本条件下的格林函数的更进一步的性质可以通过其傅里叶逆变换得到。本格林函数的空间的傅里叶变换为：

$$\tilde{G}(|q|,t) = \int G_k^\alpha(|x|,t) e^{iqx} dx \tag{6-115}$$

式中，k 表示波矢。将式 6-115 转换到球极坐标（则矢径是纯的标量形式）：

$$\tilde{G}_k^\alpha(q,t) = (2\pi)^{n/2} q^{1-n/2} \int_0^\infty r^{n/2} J_{(n/2)-1}(qr) G_k^\alpha(r,t) \tag{6-116}$$

式中，J_σ 表示第一类的贝塞尔函数。对式 6-116 关于 q 变量实施梅林变换，得到：

$$\hat{\tilde{G}}_k^\alpha(s,t) = \frac{1}{2} t^{k-\alpha s/2} \frac{\Gamma(s/2)\Gamma(1-s/2)}{\Gamma(1+k-\alpha s/2)} \tag{6-117}$$

此处，第一类贝塞尔函数的梅林变换为：

$$\hat{J}_\sigma(s) = 2^{s-1} \frac{\Gamma((\sigma+s)/2)}{\Gamma(1+(\sigma-s)/2)} \tag{6-118}$$

考察 Fox 函数的梅林变换式 6-103，式 6-104 得到：

$$\tilde{G}_k^\alpha(q,t) = \frac{1}{2} t^k H_{1,2}^{1,1}\left(q t^{\alpha/2} \middle| \begin{matrix} (0,1/2) \\ (0,1/2),(-k,\alpha/2) \end{matrix}\right) \tag{6-119}$$

根据 Fox 函数的级数表述，可得到式 6-119 的级数表示：

$$\tilde{G}_k^\alpha(q,t) = \sum_{j=0}^\infty \frac{(-1)^j}{\Gamma(1+k+\alpha j)} q^{2j} t^{k+\alpha j} \tag{6-120}$$

类似于式 6-88 的诠释，我们得到式 6-120 的渐进行为：

$$\tilde{G}_k^\alpha(q,t) \sim \sum_{j=1}^\infty \frac{(-1)^{j-1}}{\Gamma(1+k-\alpha j)} q^{-2j} t^{k-\alpha j} \tag{6-121}$$

对于很大的 q 和 t（短波、长时近似），在 $\alpha \neq 1$，2 时，强调 $k = 1$ 仅仅发生在 $\alpha > 1$ 的情形。也就是说所有感兴趣的仅仅是在 t 的负幂次项。

从式 6-119，式 6-120 可以得到 k 取 0、1 时对应的格林函数傅里叶变换谱函数之间的关系为：

$$\tilde{G}_0^\alpha(q,t) = \frac{\partial \tilde{G}_1^\alpha(q,t)}{\partial t} \tag{6-122}$$

而相应的，在 $t \to 0$ 时对应的傅里叶谱函数的极限为：

$$\tilde{G}_0^{\alpha}(q,t) = 1,\ \tilde{G}_1^{\alpha}(q,0) = 0 \tag{6-123}$$

注意上式中的第二项不应给予考虑。对于 $\alpha = 1$ 级数式 6-120 成为基本的关系：

$$\left.\begin{aligned}\tilde{G}_0^1(q,t) &= \exp(-q^2 t)\\ \tilde{G}_1^1(q,t) &= (1/q^2)[1-\exp(-q^2 t)]\end{aligned}\right\} \tag{6-124}$$

$\alpha = 2$ 的情况，谱的关系则为：

$$\left.\begin{aligned}\tilde{G}_0^2(q,t) &= \cos qt\\ \tilde{G}_1^2(q,t) &= (1/q)\sin qt\end{aligned}\right\} \tag{6-125}$$

显然，$\tilde{G}_0^1(q,t)$，$\tilde{G}_1^1(q,t)$，$\tilde{G}_1^2(q,t)$ 是关于扩散方程和波动方程的格林函数式 6-94 的空间的傅里叶变换谱。而波动方程的格林函数相应地为：

$$\left.\begin{aligned}G_0^2(r,t) &= \frac{\partial G_1^2(r,t)}{\partial t}\\ G_0^2(r,t) &= \frac{1}{2\pi^m}\left(\frac{\partial}{\partial t^2}\right)^{m-1}\delta(t^2-r^2) \qquad (n = 2m+1)\\ G_1^2(r,t) &= \begin{cases}0 & (r > t)\\ \dfrac{1}{2\pi^m}\left(\dfrac{\partial}{\partial t^2}\right)^{m-1}(t^2-r^2)^{-1/2} & (r < t, n = 2m)\end{cases}\end{aligned}\right\} \tag{6-126}$$

由于格林函数的傅里叶变换关系式 6-99 ~ 式 6-105，暗示了分数的波动方程有解：

$$u(x,t) = \sum_{k=0}^{m-1}\int G_k^{\alpha}(|x-y|)f_k(y)\mathrm{d}y \tag{6-127}$$

如果对时间采用拉普拉斯变换，空间采用傅里叶变换，则得到更为简单的格林函数形式：

$$\hat{\tilde{G}}_k^{\alpha}(q,\omega) = \frac{\omega^{\alpha-k-1}}{\omega^{\alpha}+q^2} \tag{6-128}$$

为了得到上式的结果，将式 6-120 的几何级数求和，在 $|q^2\omega^{-\alpha}| < 1$ 的限制下，得到式 6-128 的关系。作为选择，考虑函数：

$$F(t) = x^{\rho}H_{P,Q}^{M,N}\left(ax^{\sigma}\,\middle|\,\begin{matrix}(a_j,\alpha_j)_{1,\cdots,P}\\(b_j,\beta_j)_{1,\cdots,Q}\end{matrix}\right) \qquad (\sigma > 0) \tag{6-129}$$

其拉普拉斯变换的形式为：

$$\hat{F}(p) = p^{-\rho-1}H_{P+1,Q}^{M,N+1}\left(ap^{-\sigma}\,\middle|\,\begin{matrix}(-\rho,\sigma),(a_j,\alpha_j)_{1,\cdots,P}\\(b_j,\beta_j)_{1,\cdots,Q}\end{matrix}\right) \tag{6-130}$$

在此，除了式 6-106，式 6-109 的限制之外，还规定：

$$Re(\rho+1) > -\sigma\min_{1<j<M}Re(b_j/\beta_j) \tag{6-131}$$

拉普拉斯变换谱的结果来自于 Fox 函数的路径积分的表示式 6-129；而式 6-131 则反映了 Fox 函数的拉普拉斯谱的积分路径的条件。

将式 6-130 的对时间变换的形式应用到式 6-119，得到：

$$\tilde{\hat{G}}_k^{\alpha}(q,\omega) = \frac{1}{2}\omega^{-k-1}H_{2,2}^{1,2}\left(q\omega^{-\alpha/2}\left|\begin{matrix}(-k,\alpha/2),(0,1/2)\\(0,1/2),(-k,\alpha/2)\end{matrix}\right.\right) \tag{6-132}$$

或

$$\tilde{G}(q,\omega) = \frac{1}{2}\omega^{-k-1}H_{1,1}^{1,1}\left(q\omega^{-\alpha/2}\left|\begin{matrix}(0,1/2)\\(0,1/2)\end{matrix}\right.\right) \tag{6-133}$$

上式采用了简并形式：

$$H_{P+1,Q+1}^{M,N+1}\left(z\left|\begin{matrix}(a,\alpha),(a_j,\alpha_j)_{1,\cdots,P}\\(b_j,\beta_j)_{1,\cdots,Q},(a,\alpha)\end{matrix}\right.\right) = H_{P,Q}^{M,N}\left(z\left|\begin{matrix}(a,\alpha),(a_j,\alpha_j)_{1,\cdots,P}\\(b_j,\beta_j)_{1,\cdots,Q}\end{matrix}\right.\right) \tag{6-134}$$

考虑到梅林变换，式 6-133 变为：

$$H_{1,1}^{1,1}\left(z\left|\begin{matrix}(0,1/2)\\(0,1/2)\end{matrix}\right.\right) = \frac{2}{1+z^2} \tag{6-135}$$

结合式6-132，式6-133，式6-135，我们得到式6-128，从而得到最简的格林函数的傅里叶—拉普拉斯谱表达式。

拉普拉斯—傅里叶谱函数 $\tilde{\hat{G}}(q,\omega)$ 在实的半平面 $Re(\omega > 0)$ 上具有连续的解析形式。这是由于格林函数的空间的傅里叶变换谱式 6-119 被实施拉普拉斯变换的原因。

6.3.3 分数扩散方程的特殊性质

考察分数扩散方程：

$$u(x,t) = f_0(x) + \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\int_0^t (t-\tau)^{\alpha-1}\Delta u(x,\tau)\mathrm{d}\tau \quad (0 < \alpha \leqslant 1) \tag{6-136}$$

其在初始条件 $u(x,0) = f_0(x)$ 下为：

$$u(x,t) = \int G_0^{\alpha}(|x-y|,t)f_0(y)\mathrm{d}y \tag{6-137}$$

上式中的格林函数 G_0^{α} 可以写为：

$$G_0^{\alpha}(r,t) = \alpha^{-1}\pi^{-n/2}r^{-n}H_{1,2}^{2,0}\left(2^{-2/\alpha}r^{2/\alpha}t^{-1}\left|\begin{matrix}(1,1)\\(n/2,1/\alpha),(1,1/\alpha)\end{matrix}\right.\right) \tag{6-138}$$

在构造格林函数时使用了下述关系和 Fox 函数的连乘级数的表达式：

$$H_{P,Q}^{M,N}\left(z\left|\begin{matrix}(a_j,\alpha_j)_{1,\cdots,P}\\(b_j,\beta_j)_{1,\cdots,Q}\end{matrix}\right.\right) = \gamma H_{P,Q}^{M,N}\left(z^{\gamma}\left|\begin{matrix}(a_j,\gamma\alpha_j)_{1,\cdots,P}\\(b_j,\gamma\beta_j)_{1,\cdots,Q}\end{matrix}\right.\right) \tag{6-139}$$

当 $\alpha = 1$ 时，格林函数简化为：

$$G_0^{1}(r,t) = (4\pi t)^{-n/2}\exp\left(-\frac{r^2}{4t}\right) \tag{6-140}$$

上式为通常的扩散方程在实空间的概率密度；值得注意的是这个格林函数延续到了 $0 < \alpha < 1$ 时的分数扩散方程。

上述结论可由下述定理说明。给定函数：

$$\psi_{\mu,\beta}(x) = \frac{x^{-1}}{\Gamma(\mu)}H_{1,2}^{2,0}\left(2^{-1/\beta}x^{-1}\left|\begin{matrix}(1,1),(\mu,\mu)\\(\mu,1/(2\beta)),(1,1/(2\beta))\end{matrix}\right.\right) \tag{6-141}$$

则在 $x > 0$，以及

$$\mu > 0,\ 0 < \beta \leqslant \beta_c(\mu) \tag{6-142}$$

的条件下，所给定的函数是在空间 R_+ 中的概率密度函数。式中的临界值定义为：

$$\beta_c(\mu) = 1/2 \qquad (\mu \geqslant 1) \tag{6-143}$$

$$\beta_c(\mu) = 1/(2\mu) \qquad (1/2 \leqslant \mu \leqslant 1) \tag{6-144}$$

$$\beta_c(\mu) = 1 \qquad (0 < \mu \leqslant 1/2) \tag{6-145}$$

所定义的密度函数没有定义符号，但是保持了归一化。

推论：如果格林函数 $G_0^\alpha(r,t)$，$0 < \alpha \leqslant 1$ 是空间 R_+ 的密度分布函数；等价地，下述的旋转变换也是该空间的密度分布函数：

$$\rho_\alpha(r,t) = \left[\frac{2\pi^{n/2}}{\Gamma(n/2)}\right] G_0^\alpha(r,t) r^{n-1} \tag{6-146}$$

上述推论可以证明如下：令 $r = x^{-\alpha/2}$，则得到空间 R_+ 上的概率密度：

$$f_\alpha(x,t) = t\psi_{n/2,\alpha/2}(tx) \qquad (t > 0) \tag{6-147}$$

根据前面的定理，$f_\alpha(x,t)$ 是在空间 R_+ 上的所有维度 $n \in N$，且 $0 < \alpha \leqslant 1$ 的概率密度。对于 $n = 1$，得到一个很强的结果，这个结果包含了扩展区域的，在条件 $0 < \alpha \leqslant 1$ 下的概率密度。

在 $\mu = 1/2$ 的取值时，得到如下结果：

$$\psi_{1/2,\beta}(x) = w_\beta(x) \tag{6-148}$$

这里 $w_\beta(x)$ 要求（$0 < \beta < 1$），表征半幅空间的稳态概率密度分布（lèvy 分布）。其拉普拉斯变换为：

$$\hat{w}_\beta(\omega) = \exp(-\omega^\beta) \tag{6-149}$$

上述表达式是根据下述梅林变换而得到：

$$\hat{\psi}_{1/2,\beta}(s) = \beta^{-1}\frac{\Gamma(\beta^{-1}(1-s))}{\Gamma(1-s)} = \hat{w}_\beta(s) \tag{6-150}$$

所以，从式 6-150 得到：

$$w_\beta(x) = (1/\beta)x^{-2}H_{1,1}^{1,0}\left(x^{-1}\,\middle|\,\begin{matrix}(-1,1)\\(-1/\beta,1/\beta)\end{matrix}\right) \tag{6-151}$$

作为结论，得到当 $n = 1$ 时的格林函数 G_0^α，$0 < \alpha < 2$ 的形式：

$$G_0^\alpha(r,t) = \alpha^{-1}tr^{-1-2/\alpha}w_{\alpha/2}(tr^{-2/\alpha}) \tag{6-152}$$

在 $\alpha = 1$ 的极限条件下，令 $\beta = 1$，根据 lèvy 分布，得到：

$$w_\beta(x) = \delta(x-1) \tag{6-153}$$

相应地我们得到格林函数：

$$G_0^2(r,t) = \frac{1}{2}tr^{-2}\delta(tr^{-1}-1) \tag{6-154}$$

或等价的形式：

$$G_0^2(r,t) = \frac{1}{2}\delta(t-r) = t\delta(t^2-r^2) \tag{6-155}$$

式6-155对应式6-126的 $m=0$，$n=1$ 的特殊情形。分布函数为格林函数 $G_0^{\alpha}(r,t)$ 的，在空间 R^n 上的矩定义为：

$$M(k_1,k_2,\cdots,k_n)=\int G_0^{\alpha}(|x|,t)x_1^{k_1}x_2^{k_2}\cdots x_n^{k_n}\mathrm{d}x \tag{6-156}$$

式中 $k_1,k_2,\cdots,k_n$ 为整数。显然，如果 $k_1,k_2,\cdots,k_n$ 为奇数，则相应的矩为零，即：

$$M(k_1,k_2,\cdots,k_n)=0 \qquad (k_n=\text{奇数}) \tag{6-157}$$

对于偶阶矩，得到球极坐标中的表达式：

$$M(2m_1,2m_2,\cdots,2m_n)=M_0(2m_1,2m_2,\cdots,2m_n)\widehat{G}_0^{\alpha}(n+2m,t) \tag{6-158}$$

$$M_0(k_1,\cdots,k_n)=\int_{S^{n-1}}e_1^{k_1}\cdots e_n^{k_n}\mathrm{d}\Omega(e) \tag{6-159}$$

$$m=\sum_{j=1}^{n}m_j \tag{6-160}$$

上式中格林函数关于空间坐标的梅林变换为：

$$\widehat{G}_0^{\alpha}(s,t)=\int_0^{\infty}r^{s-1}G_0^{\alpha}(r,t)\mathrm{d}r \tag{6-161}$$

根据格林函数的级数表示式6-126，得到格林函数的梅林谱函数为：

$$\widehat{G}_0^{\alpha}(s,t)=\alpha^{-1}\pi^{-n/2}2^{s-n-1}t^{\alpha(s-n)/2}\frac{\Gamma(s/2)\Gamma((s-n)/2)}{\Gamma(\alpha(s-n)/2)} \tag{6-162}$$

对于式6-149的球坐标下的矩，可以简化为：

$$M_0(2m_1,\cdots,2m_n)=2\frac{\prod_{j=1}^{n}\Gamma(m_j+1/2)}{\Gamma(m+n/2)} \tag{6-163}$$

利用式6-162和式6-163，最后得到式6-158的形式：

$$M(2m_1,\cdots,2m_n)=\pi^{-n/2}2^{2m}\prod_{j=1}^{n}\Gamma(m_j+1/2)\frac{\Gamma(1+m)}{\Gamma(1+\alpha m)}t^{\alpha m} \tag{6-164}$$

最终，得到特殊的二阶矩，即方均位移：

$$\int G_0^{\alpha}(|x|,t)|x|^2\mathrm{d}^n x=\frac{2n}{\Gamma(1+\alpha)}t^{\alpha} \tag{6-165}$$

6.3.4 半空间中的分数扩散

前面所讨论的是全空间 $D(D=R^n)$ 中的分数波动和扩散。对于半空间 $D(D=R^{n-1}\times R_+)$，具有边界 D'，其定义为 $D'=R^{n-1}\times\{0\}$。在此空间中的分数扩散方程为：

$$u(x,t)=f(x)+\frac{1}{\Gamma(\alpha)}\int_0^t(t-\tau)^{\alpha-1}\Delta u(x,\tau)\mathrm{d}\tau \tag{6-166}$$

本方程相应的边界条件描述为：

$$\lambda u(x^0,t)-\mu\frac{\partial u}{\partial x_n}(x^0,t)=v(x^T,t) \qquad (t>0) \tag{6-167}$$

式中的 v 为给定的值，相应的矢量的意义为：

$$x=(x_1,x_2,\cdots,x_n)\in D, x^T=(x_1,x_2,\cdots,x_{n-1})\in R^{n-1}, x^0=(x_1,x_2,\cdots,x_{n-1},0)\in D'$$

$$Sx=(x_1,x_2,\cdots,-x_n)\in D,\widetilde{D}=R^{n-1}\times R_t \tag{6-168}$$

由于方程式 6-166 是线性的，因此对第一、第二型离散问题相应地表示为：

(1) $\quad f\neq 0,\quad v=0$

(2) $\quad f=0,\quad v\neq 0 \qquad (6\text{-}169)$

是充分的。这些特定问题可根据边界条件中的参数 λ、μ 进一步划分为：

(1) $\quad \lambda=1,\quad \mu=0$

(2) $\quad \lambda=0,\quad \mu=1$

(3) $\quad \lambda\neq 0,\quad \mu=1 \qquad (6\text{-}170)$

定义指标对 i、j，i 取值为 $i=1$，2；j 取值为 $j=1$，2，3。其中，i 对应式 6-169 中的参数，j 对应式 6-170 中的参数。在空间 R^n 中的分数扩散方程的格林函数 G_0^α 表示为 G^α，其形式如式 6-138。

分离的第一型问题，应用格林函数法，可得其解具有形式：

$$u(x,t)=\int_D G_{ij}^\alpha(x,y,t)f(y)\mathrm{d}y \tag{6-171}$$

式中的格林函数为：

$$G_{1,1}^\alpha(x,y,t)=G^\alpha(|x-y|,t)-G^\alpha(|x-Sy|,t) \tag{6-172}$$

$$G_{1,2}^\alpha(x,y,t)=G^\alpha(|x-y|,t)+G^\alpha(|x-Sy|,t) \tag{6-173}$$

$$G_{1,3}^\alpha(x,y,t)=G_{1,2}^\alpha(x,y,t)+G_3^\alpha(x,y,t) \tag{6-174}$$

而

$$G_3^\alpha(x,y,t)=-2\lambda e^{\lambda y_n}\int_{-\infty}^{-y_n}G^\alpha(|x-(y,z)|,t)e^{\lambda z}\mathrm{d}z \tag{6-175}$$

作为应用，我们求解第一类边界问题 $i=1=j$；为简单起见，考虑一维情形，即 $n=1$ 的施瓦茨空间 $D=R_+$。此时，初始条件写为：

$$f(x)=1\qquad (x\in R_+) \tag{6-176}$$

于是由式 6-171、式 6-172 及式 6-176 得到本问题的解：

$$u(x,t)=\int_0^\infty\{G^\alpha(|x-y|,t)-G^\alpha(x+y,t)\}\mathrm{d}y \tag{6-177}$$

或将积分段分解为：

$$u(x,t)=\int_0^x G^\alpha(x-y,t)\mathrm{d}y+\int_x^\infty G^\alpha(y-x,t)\mathrm{d}y-\int_0^\infty G^\alpha(x+y,t)\mathrm{d}y \tag{6-178}$$

将上式中的积分参量进行变换，即用 z 代替 $x+y$、$x-y$、$y-x$，得到简化的表达式：

$$u(x,t)=2\int_0^x G^\alpha(z,t)\mathrm{d}z \tag{6-179}$$

重申式 6-152 的一维空间的格林函数，使用变量代换 $y=tz^{2/\alpha}$ 得到：

$$u(x,t) = \int_{tx^{-2/\alpha}}^{\infty} w_{\alpha/2}(y)\mathrm{d}y = W^c_{\alpha/2}(tx^{-2/\alpha}) \tag{6-180}$$

式中，$W^c(\xi)$ 为余集的概率密度函数：

$$W^c(\xi) = \int_{\xi}^{\infty} w(y)\mathrm{d}y \tag{6-181}$$

特别地，考虑 $\alpha = 1$ 的情形，得到余集的密度函数分布为误差函数：

$$u(x,t) = W^c_{1/2}(tx^{-2}) = \mathrm{erf}(x/(2\sqrt{t}))$$

$$\mathrm{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^z \mathrm{e}^{-t^2}\mathrm{d}t \tag{6-182}$$

通过变量代换 $z = t^{-\alpha/2}x$ 和 Fox 函数的梅林变换，使用 $\widehat{W}^c(s) = \widehat{w}(s+1)/s$ ，可以得到该误差函数的 Fox 函数的表示：

$$u(x,t) = H^{1,1}_{2,2}\left(t^{-\alpha/2}x \left| \begin{matrix} (1,1),(1,\alpha/2) \\ (1,1),(0,1) \end{matrix} \right.\right) \tag{6-183}$$

利用伽马函数的性质：

$$\Gamma(1+s) = \pi^{-1/2}2^s\Gamma((1+s)/2)\Gamma((2+s)/2) \tag{6-184}$$

并将其带人梅林变换的计算之中，我们可以将密度函数的 Fox 函数重新写为：

$$u(x,t) = \pi^{-1/2}H^{2,1}_{2,3}\left(\frac{1}{2}t^{-\alpha/2}x \left| \begin{matrix} (1,1),(1,\alpha/2) \\ (1/2,1/2),(1,1/2),(0,1) \end{matrix} \right.\right) \tag{6-185}$$

至此，我们得到了第一类边界问题的解。

第二类边界问题可以通过关于空间的傅里叶变换和关于时间的拉普拉斯变换求解。分数扩散方程的解 6-166 的傅里叶—拉普拉斯变换谱为：

$$\hat{\tilde{u}}(\boldsymbol{k},x_n,\omega) = \int_{R^{n-1}} \mathrm{d}\boldsymbol{x}^T \mathrm{e}^{i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{x}^T}\int_0^{\infty} u(\boldsymbol{x},t)\mathrm{e}^{-\omega t}\mathrm{d}t \tag{6-186}$$

将上述方程带入式 6-166，考虑 $f = 0$ ，在各向同性的条件下，式 6-166 变形为：

$$\frac{\partial^2 \hat{\tilde{u}}(\boldsymbol{k},x_n,\omega)}{\partial x_n^2} = (\omega^2 + k^2)\hat{\tilde{u}}(\boldsymbol{k},x_n,\omega) \tag{6-187}$$

方程式 6-187 具有一般解：

$$\hat{\tilde{u}}(\boldsymbol{k},x_n,\omega) = A(\boldsymbol{k},\omega)\mathrm{e}^{-\sqrt{\omega^\alpha+k^2}x_n} + B(\boldsymbol{k},\omega)\mathrm{e}^{\sqrt{\omega^\alpha+k^2}x_n} \tag{6-188}$$

只有满足 $B = 0$ 时，对于任意的 $x_n > 0$ ，$\hat{\tilde{u}}(k,x_n,\omega)$ 为拉普拉斯变换。系数 A 由边界条件所确定：

$$(\lambda + \mu\sqrt{\omega^\alpha + k^2})A(\boldsymbol{k},\omega) = \tilde{v}(\boldsymbol{k},\omega) \tag{6-189}$$

式中 $\tilde{v}$ 是由式 6-186 所确定。回到时空范畴，得到：

$$u(\boldsymbol{x},t) = \int_{R^{n-1}} \mathrm{d}^{n-1}y\int_0^t G_2^\alpha((\boldsymbol{x}^T - \boldsymbol{y},x_n),t-\tau)v(\boldsymbol{v},\tau)\mathrm{d}\tau \tag{6-190}$$

式中的格林函数可用傅里叶—拉普拉斯变换谱表示：

$$\hat{\hat{G}}(k,x_n,\omega) = (\lambda + u\sqrt{\omega^{\alpha} + k^2})^{-1}e^{-\sqrt{\omega^{\alpha}+k^2}x_n} \tag{6-191}$$

对于 $\alpha = 1$，任意的 n，从上式得到：

$$\hat{\hat{G}}_2^1(k,x_n,\omega) = \hat{\hat{G}}_2^1(0,x_n,\omega + k^2) \tag{6-192}$$

因此

$$G_2^1(x,t) = (4\pi t)^{-(n-1)/2}\exp[-(x^T)^2/(4t)]g_2(x_n,t) \tag{6-193}$$

式中 $g_2(x_n,t)$ 由拉普拉斯变换表征为：

$$\hat{g}_2(x_n,\omega) = (\lambda + \mu\sqrt{\omega})^{-1}e^{\sqrt{\omega}x_n} \tag{6-194}$$

我们注意到，对 $j = 1, 2$, G_{2j}^1 是非负的。对于 $n = 1$，任意的 α，傅里叶—拉普拉斯谱式 6-191 简化为：

$$\hat{\hat{G}}_2^{\alpha}(x,\omega) = (\lambda + \mu\omega^{\alpha/2})^{-1}e^{-\omega^{\alpha/2}x} \qquad (x = x_1) \tag{6-195}$$

由此而得出：

$$G_{2,1}^{\alpha}(x,t) = x^{-2/\alpha}w_{\alpha/2}(x^{-2/\alpha}t) \tag{6-196}$$

$$G_{2,2}^{\alpha}(x,t) = \int_x^{\infty} G_{2,1}^{\alpha}(y,t)\mathrm{d}y \tag{6-197}$$

作为应用，考虑 $i = 2, j = 1$，特别选择：

$$v(t) = 1 \qquad (t > 0) \tag{6-198}$$

由一般解式 6-190 和式 6-196，得到：

$$u(x,t) = W_{\alpha/2}(tx^{-2/\alpha}) \tag{6-199}$$

并且

$$W(\xi) = \int_0^{\xi} w(\tau)\mathrm{d}\tau \tag{6-200}$$

概率分布和空间 R_+ 上的概率密度 w 相关联。利用 $\hat{W}(\omega) = \hat{w}(\omega)/\omega$，得到分布的 Fox 函数表示：

$$u(x,t) = H_{1,1}^{1,0}\left(t^{-\alpha/2}x \,\middle|\, \begin{matrix}(1,\alpha/2)\\(0,1)\end{matrix}\right) \tag{6-201}$$

使用伽马函数的性质式 6-184，可将上式写为：

$$u(x,t) = \pi^{-1/2}H_{2,3}^{3,0}\left(\frac{1}{2}t^{-\alpha/2}x \,\middle|\, \begin{matrix}(1,1),(1,\alpha/2)\\(0,1),(1/2,1/2),(1,1/2)\end{matrix}\right) \tag{6-202}$$

至此，便得到了分数微分方程在一定边界条件下的解。

6.4 分数主方程所描述的反常扩散

从主方程出发，可以得到反常扩散的描述。在此用 $r \in R^d$ 表示布朗粒子在 d 维欧几里得空间中的位置矢量。在 t 时刻，满足初始条件 $r = 0$, $t = 0$ 的布朗粒子的空间概率密度为 $P(r,t)$。相应的分数输运速率为 $w(r)$，表征在单位 $[1/t]^{\alpha}$ 间隔内位移量为 r 概率。根据各态历经假说，在各向同性的空间中，输运满足：$\sum_r f(r) = 0$，$f(r)$ 为无规行走的结构函数。布朗粒子的密度函数可用分数的黎曼—刘维尔（Riemann-Liouville）积分表示

(分数主方程)：

$$P(\boldsymbol{r},t) = \delta_{r0} + \frac{1}{\Gamma(\omega)}\int_0^t (t-\tau)^{\alpha-1} \sum_{r'} w(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')P(\boldsymbol{r}',t')\mathrm{d}t' \tag{6-203}$$

式中，$\delta_{r0} = P(\boldsymbol{r},0)$，表示初始条件，$0 < \alpha \leqslant 2$。

重新考察连续时间随机行走的积分方程：

$$P(\boldsymbol{r},t) = \delta_{r0}\phi(t) + \int_0^t \psi(t-t') \sum_{r'} f(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')P(\boldsymbol{r}',t')\mathrm{d}t' \tag{6-204}$$

式中，$\psi(t)$ 是布朗粒子随等待时间的密度分布。类似于第五章的讨论，对等待时间函数和空间输运函数分别进行拉普拉斯—傅里叶变换，得到相应的谱函数。根据第五章的讨论知，空间密度分布的傅里叶—拉普拉斯谱密度与等待时间谱和结构函数之间的关系由 Montroll-Weiss 方程表示：

$$\hat{\tilde{p}}(\boldsymbol{k},\omega) = \frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega[1-\hat{\psi}(\omega)\tilde{f}(\boldsymbol{k})]} = \frac{\hat{\phi}(\omega)}{1-\hat{\psi}(\omega)\tilde{f}(\omega)} \tag{6-205}$$

式中，$\hat{\phi}(\omega)$ 为等待的布朗粒子的密度分布 $\phi(t) = 1 - \int_0^t \psi(t')\mathrm{d}t'$ 的拉普拉斯谱函数。

类似地，对分数积分方程式 6-203 实施关于空间变量的傅里叶变换和关于时间的拉普拉斯变换，考虑到伽马函数的性质，可以得到分数主方程的傅里叶—拉普拉斯谱的解的形式：

$$\hat{\tilde{P}}(\boldsymbol{k},\omega) = \frac{\omega^{\alpha-1}}{\omega^{\alpha} - \tilde{w}(\boldsymbol{k})} \tag{6-206}$$

式中，$\tilde{w}(\boldsymbol{k})$ 是空间输运函数的傅里叶谱-空间结构函数。将式 6-205 代入到式 6-206 消去密度谱，便得到如下关系：

$$\frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega^{\alpha}\hat{\psi}(\omega)} = \frac{\tilde{f}(\boldsymbol{k})-1}{\tilde{w}(\boldsymbol{k})} = c \tag{6-207}$$

式中，c 为常数，这是因为方程左右两边的变量不相同（量纲不同），左边是频率，而右边为波矢。因此要使方程成立，等式必须为常数。

从方程式 6-207 可以看出，由核函数 $\tilde{w}(\boldsymbol{k})$ 和分数阶 α 表征的分数主方程式 6-203 对应了时、空分离的，由等待时间分布 $\psi(t)$、空间输运函数 $f(\boldsymbol{k})$ 所表征的连续时间随机行走过程。这种对应关系可以表示为：

$$\hat{\psi}(\omega) = \frac{1}{1+c\omega^{\alpha}} \tag{6-208}$$

或者：

$$\tilde{f}(\boldsymbol{k}) = 1 + c\tilde{w}(\boldsymbol{k}) \tag{6-209}$$

由此，说明了等待时间分布为单值函数，该函数通过比例常数 c 与结构函数相联系。

对式 6-208 实施逆拉普拉斯变换，则待时间的 PDF$\psi(t)$ 在时间范畴表现出来。根据梅林变换的定义：

$$\widetilde{\psi}(s) = \int_0^{\infty} x^{s-1}\psi(x)\mathrm{d}x = \widehat{M}\{\psi(x)\}(s) \tag{6-210}$$

将实时的$\psi(t)$进行梅林变换，得到梅林谱：

$$\hat{\psi}(s) = \hat{M}\{\psi(t)\}$$
$$= \frac{1}{\alpha c^{1/\alpha}}\left(\frac{1}{c^{1/\alpha}}\right)^{-s}\frac{\Gamma((1/\alpha)-(s/\alpha))\Gamma(1-(1/\alpha)+(s/\alpha))}{\Gamma(1-s)} \tag{6-211}$$

实际上，对式6-208实施梅林变换，因为：

$$\hat{M}\left\{\frac{1}{1+x}\right\} = \Gamma(s)\Gamma(1-s) \tag{6-212}$$

$$\hat{M}\{f(ax^b)\} = \frac{1}{b}a^{-s/b}\hat{M}\{f(x)\} = \frac{1}{b}a^{-s/b}\hat{f}(s/b) \tag{6-213}$$

而且：

$$\hat{M}\{\hat{L}\{\psi(t)\}\} = \hat{L}\{\hat{M}\{\psi(t)\}\} = \Gamma(s)\hat{M}\{\psi(t)\}(1-s) \tag{6-214}$$

最后得到式6-211的表达式，运算中，限制$a,b>0$。运用Fox函数的定义，可以把时间等待函数写为：

$$\psi(t) = \psi(t,\alpha,c) = \frac{1}{\alpha c^{1/\alpha}}H_{1,2}^{1,1}\left(\frac{t}{c^{1/\alpha}}\left|\begin{matrix}(1-1/\alpha,1/\alpha)\\(1-1/\alpha,1/\alpha),(0,1)\end{matrix}\right.\right) \tag{6-215}$$

借助于Fox函数的一般关系，等待时间函数还可以写为：

$$\psi(t) = \psi(t,\alpha,c) = \frac{1}{t}H_{1,2}^{1,1}\left(\frac{t}{c^{1/\alpha}}\left|\begin{matrix}(1,1)\\(1,1),\alpha\end{matrix}\right.\right) \tag{6-216}$$

利用Fox函数的级数表达式：

$$H_{P,Q}^{M,N}\left(z\left|\begin{matrix}(a_1,A_1)\ \cdots\ (a_P,A_P)\\(b_1,B_1)\ \cdots\ (b_Q,B_Q)\end{matrix}\right.\right) = \frac{\prod_{j=1}^{M}\Gamma(b_j+B_js)\prod_{j=1}^{N}\Gamma(1-a_j-A_js)}{\prod_{j=M+1}^{Q}\Gamma(1-b_j-B_js)\prod_{j=1+N}^{P}\Gamma(a_j+A_js)}\frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma}z^{-s}ds \tag{6-217}$$

最后得到等待时间函数的级数表达式：

$$\psi(t,\alpha,c) = \frac{t^{\alpha-1}}{c}\sum_{j=0}^{\infty}\frac{1}{\Gamma(j\alpha+\alpha)}\left(-\frac{t^{\alpha}}{c}\right)^{j} \tag{6-218}$$

在小时间范围内（$t\to 0$），上式有近似行为：

$$\psi(t) \propto t^{\alpha-1} \tag{6-219}$$

由于$0<\alpha\leqslant 1$，则等待时间密度函数在$\alpha=1$时出现了奇异性，这与正常扩散规律有差异。而在$0<\alpha<1$，$t\to\infty$时，级数的等待时间密度函数具有长尾特征，相应欠扩散。

6.5 分数动力学方程的解及其应用

分数动力学方程首先由G. M. Zaslavsky于1992年，在研究低维混沌系统的哈密顿时提出。在随机海洋中的分数维岛屿，使得相空间出现了非均匀性；而且给人以在此孤岛的邻域上的特别的、刚性行为的映象。这种在岛屿的边界层的刚性行为，体现在此区域中的时、空的分数维性质。布朗粒子在分数维时、空的运动特征，由分数维的微分方程描述。

6.5.1 分数导数和分数积分的定义、性质

为简单考虑，从一维空间出发，定义 β 阶的分数积分为：

$$I_\beta f(t) = \frac{1}{\Gamma(\beta)}\int_{-\infty}^{t} f(\tau)(t-\tau)^{\beta-1}\mathrm{d}\tau \quad (\beta > 0) \tag{6-220}$$

为方便考虑，定义函数 $K_\beta^+(t)$：

$$K_\beta^+(t) = \frac{t_+^{\beta-1}}{\Gamma(\beta)} = \frac{1}{\Gamma(\beta)}\begin{cases} t^{\beta-1}, & t < 0 \\ 0, & t < 0 \end{cases} \tag{6-221}$$

则分数积分可以用卷积的形式表示：

$$I_\beta f(t) = f(t) * K_\beta^+(t) = f(t) * \frac{t_+^{\beta-1}}{\Gamma(\beta)} \tag{6-222}$$

式中，$K_\beta^+(t)$ 成为分数积分的核。

类似地，分数导数可以定义为：

$$\frac{\mathrm{d}^\beta f(t)}{\mathrm{d}t^\beta} = f(t) * r_\beta^+(t) \qquad (\beta > 0) \tag{6-223}$$

分数导数的核 $r_\beta^+(t)$ 的定义为：

$$r_\beta^+(t) = \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}t^n}K_{n-\beta}^+(t) \tag{6-224}$$

式中，$n = [\beta]$ 表示比 β 大的最小整数。上式中的 n 阶导数与一般意义的导数相同，$r_\beta^+(t)$ 为一奇异分布。

对于 $t \neq 0$，式 6-223 的导数可考虑为经典情形，存在着标准的点点对应：

$$r_\beta^+(t) = K_{-\beta}^+(t) \qquad (t \neq 0) \tag{6-225}$$

因此：

$$\frac{\mathrm{d}^\beta}{\mathrm{d}t^\beta} = I_{-\beta} \tag{6-226}$$

也即：

$$I_\beta = \frac{\mathrm{d}^{-\beta}}{\mathrm{d}t^{-\beta}} \tag{6-227}$$

利用式 6-226、式 6-227，分数导数可以写为如下形式：

$$\frac{\mathrm{d}^\beta}{\mathrm{d}t^\beta}f(t) = f(t) * \frac{t_+^{-\beta-1}}{\Gamma(-\beta)} \tag{6-228}$$

而分数积分则可写为：

$$\frac{\mathrm{d}^\beta}{\mathrm{d}t^\beta}f(t) = \frac{1}{\Gamma(1-\beta)}\int_{-\infty}^{t} f(\tau)\frac{\mathrm{d}\tau}{(t-\tau)^{\beta+1}} \tag{6-229}$$

在 $\beta \geqslant 0$ 的上限的邻域上，由于奇异性而不可积，因此式 6-229 仅具有符号的意义。

要避免上述的奇异性的困难，积分形式需要加以修正。特别地，对于 $0 < \beta < 1$，修正后的分数阶导数具有形式：

$$\frac{d^{\beta} f(t)}{dt^{\beta}} = \frac{1}{\Gamma(1-\beta)} \int_{\infty}^{t} \frac{d f(\tau)}{d\tau} \frac{d\tau}{(t-\tau)^{\beta}} \tag{6-230}$$

另 种简捷的修正后的分数阶导数的形式为：

$$\frac{d^{\beta} f(t)}{dt^{\beta}} = \frac{1}{\Gamma(-\beta)} \int_{-\infty}^{t} [f(\tau) - f(t)] \frac{d\tau}{(t-\tau)^{\beta+1}} \quad (0 < \beta < 1) \tag{6-231}$$

考虑 ·个实例：

$$f(t) = \hat{1}_{+}(t)\phi(t) \tag{6-232}$$

式中，$\phi(t)$ 是处处连续可导的函数，而 $l_{+}(t)$ 则是符号函数：

$$\hat{1}_{+}(t) = \begin{cases} 1 & (t > 0) \\ 0 & (t < 0) \end{cases} \tag{6-233}$$

于是有

$$\frac{d f(t)}{dt} = \phi(0)\delta(t) + \hat{1}_{+}(t) \frac{d\phi(t)}{dt} \tag{6-234}$$

则变形后的分数阶导数式 6-230 在此具体函数形式下的表达式为：

$$\frac{d^{\beta}}{dt^{\beta}}[\hat{1}_{+}(t)\phi(t)] = \phi(0) \frac{t^{-\beta}}{\Gamma(1-\beta)} + \frac{1}{\Gamma(1-\beta)} \int_{0}^{t} \frac{\phi'(\tau)}{(t-\tau)^{\beta}} d\tau \quad (t > 0) \tag{6-235}$$

特别的，对于 $\phi(\tau) \equiv 1$，上式简化为：

$$\frac{d^{\beta}}{dt^{\beta}} \hat{1}_{+}(t) = \frac{t^{-\beta}}{\Gamma(1-\beta)} \quad (t > 0) \tag{6-236}$$

当 $\beta \to 1$ 时，上式右边弱收敛为 δ 函数：

$$\lim_{\beta \to 1} \frac{d^{\beta}}{dt^{\beta}} \hat{1}_{+}(t) = \delta(t) \tag{6-237}$$

如果让式 6-235 中的 $\phi(t) = t^{\delta}$，$t > 0$，那么：

$$\frac{d^{\beta}}{dt^{\beta}}[\hat{1}_{+}(t)t^{\delta}] = \frac{d^{\beta}}{dt^{\beta}} t_{+}^{\delta} = \frac{\delta}{\Gamma(1-\beta)} \int_{0}^{t} \tau^{\delta-1}(1-\tau)^{\gamma-1} d\tau \tag{6-238}$$

上式最后一个积分项为：

$$\int_{0}^{t} \tau^{\delta-1}(t-\tau)^{-\beta} d\tau = \tau^{\beta-\delta} \frac{\Gamma(\delta)\Gamma(\gamma)}{\Gamma(\delta+\gamma)} \tag{6-239}$$

因此，从式 6-237 ~ 式 6-239 得到：

$$\frac{d^{\beta}}{dt^{\beta}} t^{\delta_{+}} = \frac{\Gamma(\delta+1)}{\Gamma(1+\delta-\beta)} t^{\delta-\beta} \tag{6-240}$$

由式 6-240 和分数积分核式 6-221，式 6-223 得到：

$$\frac{d^{\beta}}{dt^{\beta}} \frac{d^{-\beta}}{dt^{\beta}} = \text{恒等} \tag{6-241}$$

对于任意的 β, γ 用类似的方法，可以得到普遍关系：

$$\frac{d^{\beta}}{dt^{\beta}} \frac{d^{\gamma}}{dt^{\gamma}} = \frac{d^{\gamma}}{dt^{\gamma}} \frac{d^{\beta}}{dt^{\beta}} = \frac{d^{\beta+\gamma}}{dt^{\beta+\gamma}} \tag{6-242}$$

作为使用实例，考虑坐标空间的三种分数导数。第一种为：

$$\frac{d^{\alpha}}{dt^{\alpha}}g(x) = g(x) * \frac{x_{+}^{-\alpha-1}}{\Gamma(-\alpha)} = g(x) * r_{\alpha}^{+}(x) \tag{6-243}$$

式中

$$r_{\alpha}^{+}(x) = \frac{x^{-\alpha-1}}{\Gamma(-\alpha)} \qquad (x > 0) \tag{6-244}$$

式中，$r_{\alpha}^{+}(x)$ 的定义与式 6-224 的形式相同，仅仅是将时间变量替换为空间变量，分数指标由 β 替换为 α，也就是说，当 $x < 0$ 时，$r_{\alpha}^{+}(x) = 0$。类似地，可以引入：

$$\frac{d^{\alpha}}{d(-x)^{\alpha}}g(x) = g(x) * \frac{x_{-}^{-\alpha-1}}{\Gamma(-\alpha)} = g(x) * r_{\alpha}(x) \tag{6-245}$$

式中，$r_{\alpha}^{-}(x)$ 定义为：

$$r_{\alpha}^{-}(x) = r_{\alpha}^{+}(-x) = \frac{x^{-\alpha-1}}{\Gamma(-\alpha)} \qquad (x < 0) \tag{6-246}$$

而当 $x > 0$ 时，$r_{\alpha}^{-}(x) = 0$。

定义函数的标积：

$$[g(x) \cdot f(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} g(x)f(x)dx \tag{6-247}$$

根据分数导数的定义，有以下公式：

$$\left[g(x) \cdot \frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}} f(x)\right] = \left[f(x) \cdot \frac{d^{\alpha}}{d(-x)^{\alpha}} g(x)\right] \tag{6-248}$$

式 6-248 与分部积分等价。

在相空间中，考虑函数 $g(x)$ 的傅里叶变换：

$$\tilde{g}(k) = \tilde{F}\{g(x)\} = \int_{-\infty}^{\infty} g(x)e^{ikx}dx \tag{6-249}$$

则傅里叶变换的分数导数为：

$$\frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}}\tilde{F}\{g(x)\} = (-ik)^{\alpha}g(k) \tag{6-250}$$

$$\frac{d^{\alpha}}{d(-x)^{\alpha}}\tilde{F}\{g(x)\} = (ik)^{\alpha}g(k) \tag{6-251}$$

我们引入对称的分数导数：

$$\frac{d^{\alpha}}{d|x|^{\alpha}}\tilde{F}\{g(x)\} = -|k|^{\alpha}g(k) \tag{6-252}$$

于是对称的分数导数的算符表示为：

$$\frac{d^{\alpha}}{d|x|^{\alpha}} = -\frac{1}{2\cos(\pi\alpha/2)}\left[\frac{d^{\alpha}}{dx^{\alpha}} + \frac{d^{\alpha}}{d(-x)^{\alpha}}\right] \qquad (\alpha \neq 1) \tag{6-253}$$

对于坐标空间的分数导数，我们感兴趣的是 $0 < \alpha < 2$ 的情形。通常，对称的导数在不同的指标范围 $0 < \alpha \leqslant 1$，$1 < \alpha < 2$ 内的表达是不同的。对于第一个区间 $0 < \alpha \leqslant 1$，

我们有：

$$\frac{\mathrm{d}^{\alpha}}{\mathrm{d}|x|^{\alpha}}f(x) = -\frac{1}{2\Gamma(-\alpha)\cos(\pi\alpha/2)} \times \int \frac{f(x-y)-2f(x)+f(x+y)}{y^{\alpha+1}}\mathrm{d}y \quad (6\text{-}254)$$

特别情形，当 $\alpha = 1$ 时，具有：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}|x|}f(x) = \frac{1}{\pi}\int_0^{\infty} \frac{f(x-y)-2f(x)+f(x+y)}{y^2}\mathrm{d}y \quad (6\text{-}255)$$

而对于第二个区间 $1 < \alpha < 2$，可用同样的方法进行计算。

关于对称的分数导数的部分积分，其公式为：

$$\left[g(x)\cdot\frac{\mathrm{d}^{\alpha}}{\mathrm{d}|x|^{\alpha}}f(x)\right] = \left[f(x)\cdot\frac{\mathrm{d}^{\alpha}}{\mathrm{d}|x|^{\alpha}}g(x)\right] \quad (6\text{-}256)$$

在此，我们不加证明地说明，对于任意的 $\alpha > 0$ 和概率密度函数 $f(x)$，下列的恒等式是成立的：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^{\alpha}}{\mathrm{d}x^{\alpha}}f(x)\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^{\alpha}}{\mathrm{d}(-x)^{\alpha}}f(x)\mathrm{d}x = \int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^{\alpha}}{\mathrm{d}|x|^{\alpha}}f(x)\mathrm{d}x = 0 \quad (6\text{-}257)$$

实际上，对于最后一个恒等式，考虑傅里叶变换的分数导数，而有

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^{\alpha}}{\mathrm{d}|x|^{\alpha}}f(x)\mathrm{d}x = \frac{\mathrm{d}^{\alpha}}{\mathrm{d}|x|^{\alpha}}\tilde{F}\{f(x)\}_{k=0} = -|k|^{\alpha}\tilde{f}(k)|_{k=0} = 0 \quad (\alpha > 0)$$

(6-258)

上式中的最后一个恒等号，是因为 $\tilde{f}(k)$ 是密度函数 $f(x)$ 的特征函数，故而在 $k = 0$ 时，$\tilde{f}(0) = 1$，而表达式的前一因子为零，所以等式恒为零。

6.5.2 分数动力学方程

从简单的一维空间出发，设在空间 x 处，在时刻 t 发现布朗粒子的概率密度为 $P(x,t)$。对于经典范畴的布朗粒子，$P(x,t)$ 在全空间应该是归一化的：

$$\int_{-\infty}^{\infty}P(x,t)\mathrm{d}x = 1 \quad (6\text{-}259)$$

一般意义下的分数动力学方程可以写为：

$$\frac{\mathrm{d}^{\beta}}{\mathrm{d}t^{\beta}}P(x,t) = \hat{L}(x)P(x,t) + f(x,t) \quad (6\text{-}260)$$

式中，$f(x,t)$ 为源函数，算符 $\hat{L}(x)$ 定义为：

$$\hat{L}(x) = A\frac{\partial}{\partial x} + D^{(+)}\frac{\partial^{\alpha^+}}{\partial x^{\alpha^+}} + D^{(-)}\frac{\partial^{\alpha}}{\partial(-x)^{\alpha^-}} \quad (6\text{-}261)$$

式中，$A, D^{(+)}, D^{(-)}, \alpha^+, \alpha$ 均为常数。上标的正、负号表示沿 x 轴的两个方向。

考虑 $t \geqslant 0$，以及：

$$0 < \beta \leqslant 1 \quad (6\text{-}262)$$

在各向同性的空间中，沿 x 轴随机行走的布朗粒子产生的位移量 x 可正、可负，因此

x 变量没有确定的符号，故而必须引入正、负两种方向的对应阶的导数。在算符表达式6-261中，右边第一项对应通常（非分数的）的流。后面两项对应反对称的，沿 x 轴的正、负方向的随机行走的形成的分数流，对应前面所讨论的左、右两半空间的分数导数。

在这里，为使问题的说明更加清楚、简洁起见，特将表达式 6-261 中的系数弱化为：

$$A = 0,\ D^{(+)} = D^{(-)} = D^{\alpha},\ \alpha^{+} = \alpha^{-} = \alpha \tag{6-263}$$

这种情况表征了对称的分数动力学。定义对称的分数的扩散系数为：

$$D = -2D^{\alpha}\cos\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \tag{6-264}$$

此时对称的分数导数为式 6-253，即

$$\frac{\partial^{\alpha}}{\partial|x|^{\alpha}} = -\frac{1}{2\cos(\pi\alpha/2)}\left(\frac{\partial^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} + \frac{\partial^{\alpha}}{\partial(-x)^{\alpha}}\right) \tag{6-265}$$

于是对称情形的算符 $\hat{L}(x)$ 可重新写为：

$$\hat{L}(x) = D\frac{\partial^{\alpha}}{\partial|x|^{\alpha}} \tag{6-266}$$

不失一般性，对称的扩散系数可以取正。

相应的分数动力学方程在对称形式下可以写为：

$$\frac{\partial^{\beta}}{\partial t^{\beta}}P(x,t) = \frac{\partial^{\alpha}}{\partial|x|^{\alpha}}P(x,t) + f(x,t) \tag{6-267}$$

密度函数 $P(x,t)$ 具有非负性。由式 6-258 知：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^{\alpha}}{\mathrm{d}|x|^{\alpha}}P(x,t)\mathrm{d}x = 0 \tag{6-268}$$

上式中，既要满足密度函数 $P(x,t)$ 的非负性，又要满足等式成立，则指数指标 α 必须有以下关系：

$$0 < \alpha \leqslant 2 \tag{6-269}$$

对于特殊情形，$\beta = 1$，$\alpha = 2$，$\partial^{\alpha}/\partial|x|^{\alpha} \to \frac{\partial^2}{\partial x^2}$，而源函数 $f(x,t)$ 具有形式：

$$f(x,t) = \delta(x)\delta(t) \tag{6-270}$$

相应的分数动力学方程退化为：

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} + \delta(x)\delta(t) \tag{6-271}$$

正是满足零初始条件 $P(x,t=0) = \delta(x)$ 的正常扩散方程的形式。实际上方程式 6-270，式 6-271 可以认为是 $t > 0$ 时的格林函数，由此格林函数可以求解柯西问题。对于 $\beta \neq 1$ 的情形，引入源函数：

$$f(x,t) = f(t)\delta(x) \tag{6-272}$$

式中，函数 $f(t)$ 的形式由归一化条件和分数导数的性质确定。此源函数条件下的分数动

力学方程变换为：

$$\frac{\partial^{\beta}}{\partial t^{\beta}}P(x,t) = \frac{\partial^{\alpha}}{\partial|x|^{\alpha}}P(x,t) + f(t)\delta(x) \tag{6-273}$$

仅考虑 $t>0$ 的过程，对式 6-273 进行全空间 $x \in (-\infty,\infty)$ 的积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{\mathrm{d}^{\beta}}{\mathrm{d}t^{\beta}}P(x,t)\mathrm{d}x = \int_{\infty}^{\infty}\left[\frac{\partial^{\alpha}}{\partial|x|^{\alpha}}P(x,t) + f(t)\delta(x)\right]\mathrm{d}x \tag{6-274}$$

注意上式左边的积分、微分号可以交换，并且概率密度函数归一化，应用式 6-236，则方程左边为 $\frac{t^{-\beta}}{\Gamma(1-\beta)}, t>0$。而方程右边积分号中的第一项，根据式 6-268 知其积分结果为零，而 δ 函数的性质告诉我们，$\int_{-\infty}^{\infty}\delta(x)\mathrm{d}x = 1$，于是最后得到源函数的形式为：

$$f(t) = \frac{t^{-\beta}}{\Gamma(1-\beta)} \qquad (t>0) \tag{6-275}$$

将表达式 6-275 代入分数动力学方程式 6-273，得到点源（零初始条件）的分数动力学方程：

$$\frac{\partial^{\beta}}{\partial t^{\beta}}P(x,t) = \frac{\partial^{\alpha}}{\partial|x|^{\alpha}}P(x,t) + \frac{t^{-\beta}}{\Gamma(1-\beta)}\delta(x) \qquad (t>0) \tag{6-276}$$

此即点源的柯西问题。

6.5.3 特殊情况的分数动力学方程导致的布朗粒子的运动特征

在分数动力学方程式 6-276 中，考虑极限情况 $\beta \to 1$，则由伽马函数的性质知：

$$\lim_{\beta\to 1}\frac{t^{-\beta}}{\Gamma(1-\beta)} = \lim_{\beta\to 1}\frac{t^{-\beta}}{2\pi i}\int_{-\infty}^{0^{+}}e^{t}t^{\beta-1}\mathrm{d}t = \delta(t) \tag{6-277}$$

则点源的柯西问题将转换为初值问题：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = \frac{\partial^{\alpha}}{\partial|x|^{\alpha}}P(x,t), \quad P(x,0) = \delta(x) \tag{6-278}$$

方程式 6-278 的解对应 lèvy 过程：

$$P(x,t) = \frac{1}{t^{1/\alpha}}W_{\alpha}\left(\frac{x}{t^{1/\alpha}}\right) \tag{6-279}$$

实际上，考虑 lèvy 过程的特征函数：

$$\tilde{W}_{\alpha}(k) = \exp(-|k|^{\alpha}) \tag{6-280}$$

作变量代换 $\xi = x/t^{1/\alpha}$，则有：

$$W_{\alpha}(\xi) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-ik\xi}\tilde{W}_{\alpha}(k)\mathrm{d}k \tag{6-281}$$

而对式 6-278 实施拉普拉斯—傅里叶变换，则得到关于特征函数 W_{α} 的代数方程，实施逆拉普拉斯—傅里叶变换，则得式 6-281 的表达式。最后选择 lèvy 过程的特征函数即得式 6-279 的结果。

特征函数 $\tilde{W}_\alpha(k)$ 在 $\alpha < 2$ 的条件下，在 $k = 0$ 的邻域内具有奇异性。在条件 $0 < \alpha < 2$ 下，唯一的有界的有限矩是：

$$\langle |x(t)|^\delta \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} |x|^\delta P(x,t) \qquad (\mathrm{d}x < \infty, -1 < \delta < \alpha) \tag{6-282}$$

当 $\delta \geqslant \alpha$ 时，式 6-282 的积分发散。这是因为满足方程式 6-278 的密度函数 $P(x,t)$ 具有幂律长尾分布。作为 个应用事例，可以描述柯西分布：

$$P(x,t) = \frac{1}{\pi}\frac{t}{x^2 + t^2} \tag{6-283}$$

柯西分布满足方程式 6-278。在 $\alpha = 1$ 时，对于 $x \to \infty$，因为 $1/x^2$ 的存在而使得柯西密度分布函数趋于零。

对于任意的 $0 < \alpha < 1$，有密度分布函数的渐进行为：

$$P(x,t) \sim \frac{1}{\pi}\Gamma(\alpha + 1)\sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right)\cdot\frac{t}{|x|^{\alpha+1}} \qquad (x \to \infty) \tag{6-284}$$

密度函数 $P(x,t)$ 在 $x = 0$ 的领域内的行为被很好地描述为 $\tilde{W}_\alpha(k)$ 的泰勒展式：
特别地

$$W_\alpha(\xi = 0) = \frac{1}{\pi}\Gamma\left(\frac{\alpha + 1}{\alpha}\right) \tag{6-285}$$

可以证明，对于任意的 $\alpha > 2$，密度函数 $W_\alpha(\xi)$ 是非正的。实际上，如果 $W_\alpha(\xi)$ 是非负、连续的概率密度，则对整个空间应该有：

$$\langle \xi^2 \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} \xi^2 W_\alpha(\xi)\mathrm{d}\xi > 0 \tag{6-286}$$

而另一方面，根据连续时间随机行走的相空间的讨论，有：

$$\langle \xi^2 \rangle = -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}\xi^2}W_\alpha(k)\big|_{k=0}$$

但是在 $\alpha < 2$ 的情形，在式 6-282 的条件下，二阶导数并不存在。而在 $\alpha > 2$ 的情形，我们从特征函数的形式如式 6-280 得到：

$$\langle \xi^2 \rangle = -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}k^2}\tilde{W}_\alpha(k)\big|_{k=0} = \alpha|k|^{\alpha-2}(\alpha - 1 - \alpha|k|^\alpha)\exp(-|k|^\alpha)\big|_{k=0} = 0 \tag{6-287}$$

比较式 6-286 和式 6-287，可知在 $\alpha > 2$ 的条件下，函数 $W_\alpha(\xi)$ 不满足非负的充要条件，因此应该是非正的。

考虑另外一种条件：

$$0 < \beta < 1 \qquad (\alpha = 2) \tag{6-288}$$

这组条件下的分数动力学方程将对应分数的布朗运动。从上面的讨论可以看出，对于分数过程，运动特征可以用 lèvy 指标 α 来区分，其中的主要分界点是 $\alpha = 2$ 和 $\alpha < 2$。在分界点，所不同之处在于，$\alpha < 2$ 时的密度函数 $P(x,t)$ 在 x 趋于无穷时，具有幂规律的长尾；而在 $\alpha = 2$ 时却具有限定在 x 的局域所有正的、有限的各阶矩。在 $\alpha = 2$ 时，对方程

式6-276有：

$$\frac{d^{\beta}}{dt^{\beta}}\langle |x|^{\delta}\rangle = \delta(\delta-1)\langle |x|^{\delta-2}\rangle \qquad (\delta > 1) \tag{6-289}$$

实际上，对该方程左乘 $|x|^2$ 并对全空间求平均，注意到分数导数的定义即可以得到上式。特别地，当 $\delta = 2$ 时，有：

$$\langle x^2\rangle = \frac{2t^{\beta}}{\Gamma(\beta+1)} \tag{6-290}$$

类似的，可以得到各阶矩 $\langle x^{2n}\rangle$。

6.5.4 分数动力学方程的解

在连续时间随机行走描述中已经得到傅里叶—拉普拉斯谱函数为 $\hat{\tilde{P}}(k,\omega)$。考虑特征函数的傅里叶谱为 $\tilde{P}(k,t)$：

$$\tilde{P}(k,t) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\gamma} e^{\omega t}\hat{\tilde{P}}(k,\omega)d\omega \tag{6-291}$$

在长波（$k\to 0$）近似下，解析的结构函数可以用幂级数展开为 $w(k) \sim 1 - |k|^{\alpha}$ $(0 < \alpha \leqslant 2)$。用 Montroll-Weiss 方程和分数动力学方程式6-276，可以得到傅里叶相空间的分数动力学方程：

$$\frac{\partial^{\beta}}{\partial t^{\beta}}\tilde{P}(k,t) + |k|^{\alpha}\tilde{P}(k,t) = \frac{t^{-\beta}}{\Gamma(1-\beta)} \qquad (t > 0) \tag{6-292}$$

上式的解可以写为级数的形式：

$$\tilde{P}(k,t) = \sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-1)^m}{\Gamma(m\beta+1)}(|k|^{\alpha}t^{\beta})^m \tag{6-293}$$

实际上将关于时间的分数导数算符 $\frac{\partial^{\beta}}{\partial t^{\beta}}$ 作用到式6-293，利用分数导数的性质：

$$\frac{\partial^{\beta}}{\partial t^{\beta}}t^{\gamma} = \frac{\Gamma(\gamma+1)}{\Gamma(\gamma+1-\beta)}t^{\gamma-\beta} \tag{6-294}$$

直接得到式6-292的结果。

对式6-293实施逆傅里叶变换，得到实时、空的密度函数 $P(x,t)$：

$$P(x,t) = \frac{1}{\pi|y|}\frac{1}{t^{\mu}}\sum_{m=0}^{\infty}\frac{(-1)^m\Gamma(m\alpha+1)}{|y|^{m\alpha}\Gamma(m\beta+1)}\cdot\cos\left[\frac{\pi}{2}(m\alpha+1)\right] \tag{6-295}$$

$$y = \frac{x}{t^{\mu}},\quad \mu = \frac{\beta}{\alpha} \tag{6-296}$$

在级数表达式6-296中，如果 $\alpha \geqslant \beta$，则级数将发散；此时可以采用发散级数的特殊求和方法加以处理。考虑较为特殊的情形 $\alpha = \beta$，方程式6-296变形为：

$$P(x,t) = \frac{1}{\pi|y|}\frac{1}{t}\frac{\sin(\pi\beta/2)}{|y|^{\beta} + |y|^{-\beta} + 2\cos(\pi\beta/2)} \tag{6-297}$$

更进一步简化，当$\beta = 1$时，式6-297退化为柯西分布。

级数解式6-295具有渐进行为：

$$P(x,t) \sim \frac{1}{\pi} \frac{t^{\beta}}{|x|^{\alpha+1}} \frac{\Gamma(1+\alpha)}{\Gamma(1+\beta)} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2}\right) \tag{6-298}$$

此渐进解的前提条件是：

$$|x| \gg t^{\mu} = t^{\beta/\alpha} \tag{6-299}$$

从渐进行为式6-298，在条件$0 < \delta < \alpha < 2$下，可以计算分数阶矩$\langle |x|^{\delta} \rangle$。而当$\alpha = 2$时，这个限制解除，所有的各阶矩是有限的且非负。

6.5.5 分数动力学方程的解的标量性质

虽然分数动力学方程式6-292的解式6-295在变量x、t的标度变换下，可以看出满足一些统计不变性质。然而运用式6-295的级数形式却可以揭示概率密度函数的许多其他性质，例如归一化和非负性。运用密度函数$P(x, t)$的积分形式，能较好地建立重整化性质。根据连续时间随机行走理论，考虑长波近似$k \to 0$和长时间近似$t \to \infty$条件，对应的等待时间拉普拉斯谱函数和空间傅里叶结构谱函数：

$$\frac{1}{\psi(\omega)} \sim 1 + \omega^{\beta} \qquad (\omega \to 0,\ 0 < \beta \leqslant 1)$$

$$1 - w(k) \sim |q|^{\alpha} \qquad (0 < \alpha \leqslant 2)$$

根据Montroll-Weiss方程，得到密度函数$P(x, t)$在傅里叶—拉普拉斯相空间的谱：

$$\hat{\tilde{P}}(k,\omega) = \frac{\omega^{\beta-1}}{\omega^{\beta} + |k|^{\alpha}} \tag{6-300}$$

上式可以重新标度构造为：

$$\hat{\tilde{P}}(k,\omega) = \omega^{\beta-1} \int_0^{\infty} \exp[-s(\omega^{\beta} + |k|^{\alpha})] = \int_0^{\infty} \hat{Q}(s,\omega) \tilde{W}(k,s) \mathrm{d}s \tag{6-301}$$

上式中引入了新的标度函数定义为：

$$\hat{Q}(s,\omega) = \omega^{\beta-1} e^{-s\omega^{\beta}}, \quad \tilde{W}(k,s) = e^{-s|k|^{\alpha}} \tag{6-302}$$

可以将式6-301看做是分数动力学方程的分离变量的形式，式中的变量s是非实时的。标度函数的逆拉普拉斯、傅里叶变换为：

$$Q(s,t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} e^{\omega t} Q(s,\omega) \mathrm{d}\omega$$

$$W(x,s) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-ikx - s|k|^{\alpha}) \tag{6-303}$$

考虑傅里叶、拉普拉斯变换分别对应空间、时间，最后得到分数动力学方程的解（概率密度函数）的分离变量的形式：

$$P(x,t) = \int_0^{\infty} W(x,s) Q(s,t) \mathrm{d}s \tag{6-304}$$

方程式6-301和式6-304的明显的特征是函数$W(x,s)$、$Q(s,t)$可以理解为在新的标

度空间中的密度函数。实际上将表达式6-303与密度函数和特征函数式6-279～式6-281进行比较，即得到分离变量的函数的形式：

$$W(x,s) = \frac{1}{s^{1/\alpha}} W_\alpha\left(\frac{x}{s^{1/\alpha}}\right) \tag{6-305}$$

变量变换 $t = s$ 后，上式显然与 $0 < \alpha \leqslant 2$ 情形的 lèvy 过程的密度函数相一致。对于 $Q(s,t)$，只要证明了在指标 $0 < \beta \leqslant 1$ 条件下，$Q(s,t)$ 是非负而且是归一化的，则 $Q(s,t)$ 将是随机变量 s 的密度函数。

设 $\psi_\beta(\tau)$ 是半空间（$\psi_\beta(\tau) = 0, \tau < 0$）上的可以无限分割的密度函数，对其实施拉普拉斯变换：

$$\psi_\beta(\omega) = \int_0^\infty e^{-\omega\tau}\psi_\beta(\tau)\,d\tau = e^{-\omega^\beta} \qquad (0 < \beta \leqslant 1) \tag{6-306}$$

对应的分布函数是：

$$F_\beta(\tau) = \int_0^\tau \psi_\beta(\tau')\,d\tau' \tag{6-307}$$

根据拉普拉斯变换的积分性质，式6-307的拉普拉斯变换是：

$$\tilde{F}_\beta(\omega) = \frac{1}{\omega} e^{-\omega^\beta} \tag{6-308}$$

从式6-306和式6-308可以得到分布函数 $F(t/s^{1/\beta})$ 的拉普拉斯变换谱：

$$s^{1/\beta} F_\beta(\omega s^{1/\beta}) = \frac{1}{\omega} e^{-s\omega^\beta} \tag{6-309}$$

再根据式6-302，可以把 Q 的谱函数重新写为：

$$\hat{Q}(s,\omega) = -\frac{\partial}{\partial s}\frac{1}{\omega}e^{-s\omega^\beta} = -\frac{\partial}{\partial s}(s^{1/\beta}F_\beta(\omega s^{1/\beta})) \tag{6-310}$$

因此，对上式实施逆拉普拉斯变换得到：

$$Q(s,t) = -\frac{\partial}{\partial s}F_\beta\left(\frac{t}{s^{1/\beta}}\right) = \frac{1}{\beta}\frac{t}{s^{1+1/\beta}}\psi_\beta\left(\frac{t}{s^{1/\beta}}\right) \tag{6-311}$$

从式6-306和式6-311导致了 $Q(s,t) > 0$，$t > 0$，而且：

$$\int_0^\infty Q(s,t)\,ds = \int_0^\infty \psi_\beta(\tau)\,d\tau = 1 \tag{6-312}$$

为方便考虑，重新引入新的函数：

$$Q_\beta(z) = \frac{1}{\beta z^{1+1/\beta}}\psi_\beta\left(\frac{1}{z^{1/\beta}}\right) \tag{6-313}$$

于是式6-311可以写为自相似的形式：

$$Q(s,t) = \frac{1}{t^\beta}Q_\beta\left(\frac{s}{t^\beta}\right) \tag{6-314}$$

函数 $Q_\beta(z)$ 具有稳定、半空间、归一化和非负性。

在给出了 $Q(s,t)$、$W(x,s)$ 的具体形式后，最后得到简洁的概率密度函数形式：

$$P(x,t) = \frac{1}{t^{\beta}}\int_0^{\infty} Q_{\beta}\left(\frac{s}{t^{\beta}}\right)\frac{1}{s^{1/\alpha}}W_{\alpha}\left(\frac{x}{s^{1/\alpha}}\right)\mathrm{d}s \tag{6-315}$$

我们定义重整化变换：

$$\hat{R}(\lambda_x,\lambda_t):x' = \lambda_x x, t' = \lambda_t t \tag{6-316}$$

将该变换作用于式 6-315：

$$\hat{R}P(x,t) = P\left(\frac{x'}{\lambda_x},\frac{t'}{\lambda_t}\right) = \frac{\lambda_t^{\beta}}{(t')^{\beta}}\int_0^{\beta} Q_{\beta}\left(\frac{s\lambda_t^{\beta}}{(t')^{\beta}}\right)\frac{1}{s^{1/\alpha}}W_{\alpha}\left(\frac{x'}{\lambda_x s^{1/\alpha}}\right)\mathrm{d} \tag{6-317}$$

作变量代换 $s' = \lambda_t^{\beta}s$，则式 6-317 变为：

$$\begin{aligned}\hat{R}P(x,t) &= \lambda_t^{\mu}\frac{1}{(t')^{\beta}}\int_0^{\infty} Q_{\beta}\left(\frac{s'}{(t')^{\beta}}\right)\cdot\frac{1}{(s')^{1/\alpha}}\cdot W_{\alpha}\left(\frac{x'}{(s')^{1/\alpha}}\frac{\lambda_t^{\mu}}{\lambda_x}\right)\mathrm{d}s' \\ &= \lambda_t^{\mu}P\left(x'\frac{\lambda_t^{\mu}}{\lambda_x},t'\right) \quad (\mu = \beta/\alpha)\end{aligned} \tag{6-318}$$

满足于方程式 6-318 的变换不动点的条件是：

$$\lambda_t^{\mu} = \lambda_x \tag{6-319}$$

或者：

$$\mu = \frac{\ln\lambda_x}{\ln\lambda_t} = \beta/\alpha \tag{6-320}$$

以上结果可以简洁地叙述为：重整化变换 $\hat{R}(\lambda_x,\lambda_t)$ 的标量常数如果满足条件式 6-320，则分数动力学方程的解的重整化有下述关系：

$$\hat{R}P(x,t) = P\left(\frac{x'}{\lambda_x},\frac{t'}{\lambda_t}\right) = \lambda_x P(x',t') \tag{6-321}$$

上式中的乘数因子 $\lambda_x = \lambda_t^{\mu}$ 起到了重整化后的归一化因子的作用。

作为结论，根据重整化性质式 6-321，可以把分数动力学方程的解写作最终的自相似的形式：

$$P(x,t) = \frac{1}{t^{\mu}}P_{\alpha,\beta}(x/t^{\mu}) \tag{6-322}$$

$$P_{\alpha,\beta}(y) = \int_0^{\infty} Q_{\beta}(z)\frac{1}{z^{1/\alpha}}W_{\alpha}\left(\frac{y}{z^{1/\alpha}}\right)\mathrm{d}z \tag{6-323}$$

也就是说通过自相似函数式 6-322 所表现出来的分数动力学方程的解的形式仅仅有一个变量和两个参量 β、α。从上面的讨论可以清楚地看出，在参量限制 $0<\alpha\leqslant 2, 0<\beta\leqslant 1$ 下，$P_{\alpha,\beta}(y)$ 是非负且归一化的；因此分数动力学方程式 6-292 的解具有密度函数的一切性质。对于分数动力学方程，只有几个特定的参数 β、α，方程才有严格的解，其他情况目前均只能给出近似解。

6.6 分数福克—普朗克方程

分数动力学方程用于描述诸如在黏弹性介质中、蛋白质动力学、混沌系统中表现出的反常扩散过程。Schneider-Wyss 首先将分数扩散方程引入以描述欠扩散过程（lèvy 指标限

制在 $0<\alpha<1$)，尔后，应用分数动力学方程进一步描述了连续时间随机行走模型中的各种类型的反常扩散的渐进行为。然而，在非线性外场作用下的近热力学平衡复杂系统中，需要以分数的福克—普朗克方程对反常的扩散行为进行描述。可以从广义的连续时间随机行走出发，导出分数的福克—普朗克方程。

6.6.1 关于时间的分数福克—普朗克方程的引入

设 $W(t)$ 为布朗粒子在时间 t 内保持静止不动的密度函数，$\psi(t)$ 为等待时间的分布，则在等待时间分布函数和静止密度函数之间存在关系：

$$\int_t^{\infty}\psi(\tau)\,\mathrm{d}\tau = W(t) \tag{6-324}$$

对上式关于时间变量实施拉普拉斯变换，根据拉普拉斯变换的积分公式，得到密度函数的拉普拉斯谱：

$$\hat{W}(\omega) = \frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega} \tag{6-325}$$

由于不同布朗粒子的等待时间是彼此独立的、具有同分布的随机变量，因此根据第五章的讨论，可以直接得到在拉普拉斯相空间的随机行走的布朗粒子在 $(0,t)$ 时间内产生第 i 次的概率为：

$$\hat{Q}_i(\omega) = \frac{1-\hat{\psi}^i(\omega)}{\omega} \tag{6-326}$$

设在时刻 t、空间位置 x 发现布朗粒子的概率密度为 $P(x,t)$，再设 $p_i(x)$ 表示布朗粒子再经过第 i 步跳跃后处于位置 x 的概率，则有：

$$P(x,t) = \sum_{i=0}^{\infty}p_i(x)Q_i(t) \tag{6-327}$$

将式 6-326 代入式 6-327，得到：

$$\hat{P}(x,\omega) = \frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega}\sum_{i=0}^{\infty}p_i(x)\hat{\psi}^i(\omega) \tag{6-328}$$

假设布朗粒子每步的随机跳长为 r，向左跳跃的概率为 $L(r)$，向右跳跃的概率为 $R(r)$，在热平衡条件下，同一时刻同一位置的布朗粒子在各向同性的空间中执行向左和向右跳跃的概率相同，各等于 1/2。在有外场的热平衡系统中，根据细致平衡原理，左跳跃和右跳跃的概率之间满足：

$$R(r) - L(r) = \frac{aF(x)}{2k_B} \tag{6-329}$$

相对宏观量而言，布朗粒子的跳长 r 是小量，因此可以把在跳跃过程中的密度分布关于 r 在 x 的领域展开为泰勒级数：

$$R(r)p_i(x-r) = R(r)p_i(x) + \frac{\partial}{\partial x}[R(r)p_i(x)](-r) + \frac{\partial^2}{\partial x^2}[R(r)p_i(r)]\frac{r^2}{2}\cdots \tag{6-330}$$

考虑式 6-329，并计算涉及左、右跳跃的共同贡献，忽略掉三阶以上的小量，对应马

尔可夫过程得到：

$$p_{i+1}(x) = p_i(x) + \frac{r^2}{2}\left[\frac{\partial^2}{\partial x^2}p_i(x) - \frac{\partial}{\partial x}\frac{F(x)}{k_B T}p_i(x)\right] \tag{6-331}$$

于是式 6-328 可以重新写为：

$$\hat{P}(x,\omega) = \frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega}p_0(x) + \frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega}\sum_{i=1}^{\infty}p_i(x)\hat{\psi}^i(\omega) \tag{6-332}$$

将式 6-331 代入式 6-332，引入自由边界条件 $p_0(x) = \delta(x)$，得到：

$$\hat{P}(x,\omega) = \frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega}\delta(x) + \frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega}\sum_{i=1}^{\infty}\left\{p_{i-1}(x) + \frac{r^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}p_{i-1}(x) - \frac{r^2}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left[p_{i-1}(x)\frac{F(x)}{k_B T}\right]\cdots\right\}\hat{\psi}^i(\omega) \tag{6-333}$$

密度函数的拉普拉斯谱表达式 6-328 具有可分离变量：

$$\frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega}\sum_{i=1}^{\infty}p_{i-1}(x)\hat{\psi}^i(\omega) = \hat{P}(x,\omega)\hat{\psi}(\omega) \tag{6-334}$$

因此从式 6-332 得到：

$$\hat{P}(x,\omega) = \frac{1-\hat{\psi}(\omega)}{\omega}\delta(x) + \hat{\psi}(x)\left\{\hat{P}(x,\omega) + \frac{r^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\hat{P}(x,\omega) - \frac{r^2}{2}\frac{\partial}{\partial x}\left[\hat{P}(x,\omega)\frac{F(x)}{k_B T} + \cdots\right]\right\} \tag{6-335}$$

引入具有长尾特征的等待时间密度函数（lèvy 分布）：

$$\psi(\tau) \sim \frac{\alpha A_\alpha}{\Gamma(1-\alpha)\,\tau^{1+\alpha}} \tag{6-336}$$

此处，$\alpha \leqslant 1$。在拉普拉斯相空间的等待时间密度函数的谱函数在 $\omega \to 0$ 时，具有近似行为：

$$\hat{\psi}(\omega) = 1 - A_\alpha\omega^\alpha + c_1(A_\alpha\omega^\alpha)^2 + \cdots \tag{6-337}$$

在 $\alpha < 1$ 时，等待时间的一阶矩发散。将上式代入式 6-335，得到：

$$\hat{P}(x,\omega) = \frac{A_\alpha\omega^\alpha + c_1(A_\alpha\omega^\alpha)^2 + \cdots}{\omega}\delta(x) + \left[1 - A_\alpha\omega^\alpha + c_1(A_\alpha\omega^\alpha)^2\cdots\right] \times \left\{\hat{P}(x,\omega) + \frac{r^2}{2}\frac{\partial^2}{\partial x^2}\hat{P}(x,\omega) - \frac{r^2}{2}\left[\hat{P}(x,\omega)\frac{F(x)}{k_B T} + \cdots\right]\right\} \tag{6-338}$$

考虑布朗粒子的跳长（$r \to 0$），这充分意味着仅当平均等待时间和平均跳长近似趋于零。对于平均等待时间发散的情形，扩散近似的标准极限被破坏。如果假定 $a \to 0$，$A_\alpha \to 0$，则比值：

$$\lim_{a^2\to 0, A_\alpha\to 0}\frac{a^2}{2A_\alpha} = K_\alpha \tag{6-339}$$

式中，K_α 为广义扩散系数，量纲为 $[mt^2]/[\sec]^\alpha$。当 $\alpha = 1$，$K_1 = a^2/(2\langle\tau\rangle)$，$\langle\tau\rangle = A_1$，后者为平均等待时间，对应正常扩散行为。

用 $A_\alpha^{-1}\omega^\alpha$ 乘以方程式 6-338 两边，并考虑式 6-339 的极限条件，得到：

$$\hat{P}(x,\omega) - \delta(x)/\omega = K_\alpha \omega^{-\alpha} \tilde{L}_{FP} \hat{P}(x,\omega) \tag{6-340}$$

式中，福克—普朗克算符定义为：

$$\tilde{L}_{FP} = -\frac{\partial}{\partial x}\frac{F(x)}{k_B T} + \frac{\partial^2}{\partial x^2} \tag{6-341}$$

从连乘的柯西积分出发定义柯西积分符号：

$$\begin{aligned} {}_{t_0}D_t^{-n} f(t) &= \int_{t_0}^{t} \mathrm{d}t_{n-1} \int_{t_0}^{t_{n-1}} \mathrm{d}t_{n-2} \cdots \int_{t_0}^{t_1} f(t_0)\,\mathrm{d}t_0 \\ &= \frac{1}{(n-1)!}\int_{t_0}^{t} f(\tau)(t-\tau)^{n-1}\,\mathrm{d}\tau \end{aligned} \tag{6-342}$$

根据伽马函数的级数表示，可以用伽马函数代替上式中的乘数因子，即得分数的黎曼-刘维尔（Riemann-Liouville）积分算符的定义：

$$ {}_0D_t^{-\alpha} f(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\int_0^t \frac{f(t')}{(t-t')^{1-\alpha}}\mathrm{d}t' \qquad (0 < \alpha < 1) \tag{6-343}$$

也可以定义分数阶的导数：

$$ {}_0D_t^{\alpha} f(t) = \frac{\mathrm{d}^n}{\mathrm{d}t^n}\, {}_0D_t^{\alpha-n} f(t) \qquad (n \geqslant \alpha) \tag{6-344}$$

将方程式 6-325 写为积分形式，并注意到黎曼—刘维尔算符的形式，得到：

$$P(x,t) - \delta(x - x_0) = K_1\, {}_0D_t^{-1} \tilde{L}_{FP} P(x,t) \tag{6-345}$$

式中，$\delta(x - x_0)$ 为初始条件，选定自由边界条件。把分数积分 ${}_0D_t^{-\alpha}$ 算符代换一阶积分算符 ${}_0D_t^{-1}$，得到：

$$P_\alpha(x,t) - \delta(x - x_0) = K_\alpha\, {}_0D_t^{-\alpha} \tilde{L}_{FP} P_\alpha(x,t) \tag{6-346}$$

式中，K_α 为广义的扩散系数。对式 6-345 实施普通的关于时间的一阶导数，定义导数：

$$ {}_0D_t^{\alpha} Z(t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)}\frac{\partial}{\partial t}\int_0^t \frac{Z(\tau)}{(t-\tau)}\mathrm{d}\tau \tag{6-347}$$

得到：

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = K_\alpha\, {}_0D_t^{\alpha} \tilde{L} P(x,t) \tag{6-348}$$

方程式 6-348 中的 $P(x,t)$ 是归一化而且是非负的。在 $F(x) = 0$ 的情况下，上述方程退化为分数的扩散方程。

对式 6-348 关于时间实施拉普拉斯变换，注意到积分变换的性质得到：

$$\omega \hat{P}(x,\omega) - \delta(x - x_0) = K_\alpha \omega^{1-\alpha} \tilde{L}_{FP} \hat{P}(x,\omega) \tag{6-349}$$

应该注意到福克—普朗克方程的性质：（1）如果外场于时间是分离的，或者说是稳定的，则方程的稳定解是高斯分布；（2）考虑线性响应，则将满足广义的爱因斯坦关系；（3）在极限条件 $\alpha \to 1$ 下，退化到斯莫洛可夫斯基—福克—普朗克方程。

根据分数阶导数式 6-344 的定义，在 $n = 1$ 时，代换式 6-348 中的时间的 -阶导数得到分数的福克—普朗克方程：

$$ {}_0D_t^{-\alpha}P(x,t) = K_\alpha \tilde{L}_{FP}P(x,t) \tag{6-350}$$

上式中的 lèvy 指数，根据上面讨论的限制条件，可知 $0 < \alpha < 1$ 。对于式 6-350 所定义的分数福克 普朗克方程并非普适，因为其解具有非负和非归一化特征。关于空间的分数福克—普朗克方程，将在以后的章节中讨论。

6.6.2 关于时间的分数福克—普朗克方程的求解

引人中间项密度函数：

$$P(x,t) = \int_0^\infty n(s,t)P_1(x,s)\mathrm{d}s \tag{6-351}$$

式中，$P_1(x,s)$ 满足福克—普朗克方程：

$$\frac{\partial P_1(x,s)}{\partial s} = \tilde{L}_{FP}P_1(x,s) \tag{6-352}$$

上式的 $P_1(x,s)$ 是通常的福克—普朗克方程的在初始条件 $P_1(x,s=0) = \delta(x-x_0)$ 和自由边界条件下的解，此中已经将广义扩散系数进行了限制：$K_\alpha = 1$ 。定义函数：

$$n(s,t) = \frac{1}{\alpha}\frac{t}{s^{1+1/\alpha}}l_\alpha\left(\frac{t}{s^{1/\alpha}}\right) \tag{6-353}$$

定义式中 l_α 是半空间的 lèvy 稳定概率密度分布函数，l_α 在渐进条件 $\omega \to 0$ 下的拉普拉斯变换是：

$$\hat{l}_\alpha(\omega) = \exp(-\omega^\alpha) \tag{6-354}$$

在自由场中，$F(x) = 0$ ，这种情况已经在 6.5 节讨论过。

对式 6-351 关于时间 t 实施拉普拉斯变换，在 $P(x,s)$ 的归一化前提下，相空间的密度函数的归一化条件表示为：

$$\int_0^\infty \hat{n}(s,\omega)\mathrm{d}s = 1/\omega \tag{6-355}$$

由此方程可知 $n(s,t)$ 在 s 空间中具有归一化形式：

$$\int_0^\infty n(s,t)\mathrm{d}s = 1 \tag{6-356}$$

将式 6-351 代入式 6-340，得到下述关系：

$$\omega\int_0^\infty \hat{n}(s,\omega)P_1(x,s)\mathrm{d}s - \delta(x-x_0) = \omega^{1-\alpha}\int_0^\infty \hat{n}(s,\omega)\tilde{L}_{FP}P_1(x,s)\mathrm{d}s \tag{6-357}$$

对上式右端分部积分并利用式 6-341，得到：

$$\begin{aligned}
&\omega\int_0^\infty \hat{n}(s,\omega)P_1(x,s)\mathrm{d}s - \delta(x-x_0) \\
&= \omega^{1-\alpha}[\hat{n}(\infty,\omega)P_1(x,s=\infty) - \hat{n}(0,\omega)P_1(x,s=0)] - \\
&\quad \omega^{1-\alpha}\int_0^\infty \left[\frac{\partial\hat{n}(s,\omega)}{\partial s}\right]P_1(x,s)\mathrm{d}s
\end{aligned} \tag{6-358}$$

根据方程式6-355，方程式6-358 中的 $P_1(x,s=\infty)$，$\hat{n}(\infty,\omega)$ 是标准福克—普朗克方程的稳定解，即玻耳兹曼分布。由于 $P_1(x,s=0)=\delta(x-x_0)$，可以把式6-358 改写为：

$$\int_0^\infty \left\{\omega\hat{n}(s,\omega)+\omega^{1-\alpha}\left[\frac{\partial}{\partial s}\hat{n}(s,\omega)\right]\right\}P_1(x,s)\mathrm{d}s=\left[1-\omega^{1-\alpha}\hat{n}(0,\omega)\right]\delta(x-x_0) \tag{6-359}$$

如果方程两边相等为零，则方程有解。实际上此时只要满足以下两个条件：

$$\hat{n}(0,\omega)=\omega^{\alpha-1} \tag{6-360}$$

$$\frac{\partial}{\partial s}\hat{n}(s,\omega)=-\omega^{\alpha}\hat{n}(s,\omega) \tag{6-361}$$

于是出现了方程式6-361 满足初始条件式6-360 的解是：

$$\hat{n}(s,\omega)=\omega^{\alpha-1}\exp(-\omega^{\alpha}s) \tag{6-362}$$

对上式实施逆拉普拉斯变换，则得到式6-353 的形式。这显然说明了分数福克—普朗克方程的解具有 lèvy 分布的形式。

根据概率理论，可以把密度分布函数用本征值形式加以表示：

$$P_1(x,s)=\mathrm{e}^{\phi(x)/2-\phi(x_0)/2}\sum\psi_n(x)\psi_n(x_0)\mathrm{e}^{-\lambda_n s} \tag{6-363}$$

式中，$\psi_n(x)=\mathrm{e}^{\phi(x)/2}\phi_n(x)$ 是福克—普朗克算符 $\tilde{L}_{FP}$ 的本征函数，$\phi_n(x)$ 等价于标量势 $V(x)/T$，λ_n 为相应的本征值。将式6-363 代入密度函数式6-351 的拉普拉斯谱，并应用式6-362，可以得到密度函数的拉普拉斯谱表达式：

$$\hat{P}(x,\omega)=\int_0^\infty \omega^{\alpha-1}\mathrm{e}^{-s\omega^{\alpha}}\mathrm{e}^{\phi(x)/2-\phi(x_0)/2}\sum_n\psi_n(x)\psi_n(x_0)\mathrm{e}^{-\lambda_n s}\mathrm{d}s \tag{6-364}$$

变换积分的阶并求和，使用下列恒等式：

$$\omega^{\alpha-1}\int_0^\infty \mathrm{e}^{-s\omega^{\alpha}-s\lambda_n}\mathrm{d}s=\frac{\omega^{\alpha-1}}{\omega^{\alpha}+\lambda_n} \tag{6-365}$$

对式6-364 实施逆拉普拉斯变换，用分离变量法最终得到：

$$P(x,t)=\mathrm{e}^{\phi(x)/2-\phi(x_0)/2}\sum_n\psi_n(x)\psi_n(x_0)E_\alpha(-\lambda_n t^{\alpha}) \tag{6-366}$$

式中，$E_\alpha(-\lambda_n t^{\alpha})$ 是 Mittag-Leffler 函数，该函数定义为：

$$E_\alpha(x)=\sum_{n=0}^{\infty}\frac{x^n}{\Gamma(n\alpha+1)} \tag{6-367}$$

应该注意到 $n(s,t)$、$P_1(x,s)$ 均是归一化的非负的概率密度函数，因此式6-351 所定义的函数也应该是归一化的非负的概率密度函数。至此，导出了分数的福克—普朗克方程，并指出了该方程的一般解的形式是概率密度函数，可以由式6-351 构造。

6.6.3 分数福克—普朗克方程的应用

我们可以把分数的福克—普朗克方程直接推广到 $d>1$ 维的情形，用 r 表示 d 维矢量，

r 表示 d 维标量：

$$\frac{\partial P(r,t)}{\partial t} = {}_0D_t^{1-\alpha} \nabla^2 P(r,t) \tag{6-368}$$

在自由场中，对布朗粒子的作用外力为零，此时分数福克—普朗克方程的解中的正常扩散项所对应的 $P_1(r,s)$ 是通常的高斯分布，于是分数福克　普朗克方程在自由场中的解的形式为：

$$P(r,t) = \int_0^\infty n(s,t) \frac{1}{(4\pi s)^{d/2}} \exp\left(-\frac{r^2}{4s}\right) \mathrm{d}s \tag{6-369}$$

对式 6-369 关于时间实施拉普拉斯变换，得到密度函数的拉普拉斯谱：

$$\hat{P}(r,\omega) = \frac{\omega^{\alpha-1}}{(2\pi)^{d/2}} \left(\frac{r}{\omega^{\alpha/2}}\right)^{1-d/2} K_{d/2-1}(r\omega^{\alpha/2}) \tag{6-370}$$

式中，$K_{d/2-1}(r\omega^{\alpha/2})$ 表示第二类贝塞耳函数。关于 ω 对式 6-370 实施梅林变换：

$$\hat{M}\{\hat{P}(r,\omega)\} = \int_0^\infty \omega^{s-1} \hat{P}(r,\omega) \mathrm{d}\omega \tag{6-371}$$

用 Fox 函数的定义，得到空间、时间的解：

$$P(r,t) = \alpha^{-1} \pi^{-d/2} r^{-d} H_{1,2}^{2,0}\left(2^{-2/\alpha} r^{2/\alpha} t^{-1} \middle| \begin{matrix} (1,1) \\ (d/2,1/\alpha),(1,1/\alpha) \end{matrix}\right) \tag{6-372}$$

对 $d = 1$，上式可以表示为稳定密度分布，在条件 $\xi = r^2/t^\alpha \gg 1$ 下的渐进行为可以表示为：

$$P(r,t) \sim k^\alpha r^{-d} \xi^{d/(2-\alpha)^2} \exp(-\lambda_1 \xi^{1/(2-\alpha)}) \tag{6-373}$$

这里应用了符号：

$$k^\alpha = \pi^{-d/2} 2^{-d(2-\alpha)} (2-\alpha)^{-1/2} \alpha^{[\alpha(d+1)/2-1]/(2-\alpha)}$$

$$\lambda_1 = (2-\alpha) \alpha^{\alpha/(2-\alpha)} 2^{-2/(2-\alpha)}$$

基于 Fox 函数的级数表示，在 $1 \gg \xi$ 和 $d = 3$ 条件下的密度函数 $P(r,t)$ 的行为是：

$$P(r,t) = \frac{1}{4\pi t^{3\alpha/2} \xi^{1/2}} \sum_{n=0}^\infty \frac{(-1)^n \xi^{n/2}}{n! \Gamma[1-\alpha(1+n/2)]} \tag{6-374}$$

从上式，我们看到，对于 $d = 3$，$\alpha \neq 1$，$r \to 0$，上式所描述的密度函数的渐进形式为 $P(r,t) \sim 1/r$，因此发散。

虽然根据 Fox 函数得到的分数福克—普朗克方程的解向前迈进了一步，有了形式解；但是人们不能够给出一般的解析表示，得不到精确的数值。因此用数值方法求解福克—普朗克方程成为一个有效的途径；也即解的积分表达式 6-369 成为目前最为有用的表达式。图 6-1 表征了 $rP(r,t)$ 与 r 的关系。图中的实线表示了渐进行为：$P(r,t)$ 在原点 $r = 0$，$\alpha = 1/2$，$d = 3$ 条件下，不同时间的行为。虚线表示 $rP(r,t)$ 与 r 的关系，实线则表示渐进线。

$$rP(r,t) \sim C_1(t) - rC_2(t) \tag{6-375}$$

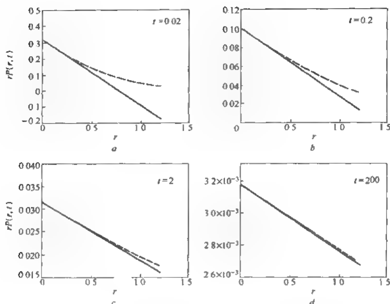


图 6-1

式中，$C_1(t)=\frac{1}{4\pi^{3/2}t^{1/2}}$，$C_2(t)=\frac{1}{4\pi\Gamma(1/4)t^{3/4}}$，渐进条件是 $\xi=\frac{r^2}{t^{1/2}}\ll 1$。图 6-2 展示解的密度函数 $P(r,t)$ 的标量行为，表征 ξ 在不同的时间选择时 $r^3P(r,t)$ 关于 ξ 的关系，指标为 $\alpha=1/2$，$d=3$。此图表征了关系 $r^3P(r,t)\sim\xi=\frac{r^2}{t^\alpha}$。点画线表示 $t=200$ 的情况，点线表示 $t=0.02$ 的情况；短画线表示 $t=2$ 的情况；由于解的精确标度，不能从图中区分这三种曲线。图中实线等价于标度变量 ξ 远大于 1 和远小于 1 的情形。

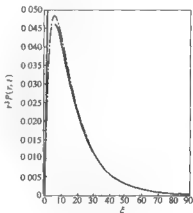


图 6-2

对于恒力作用下的布朗粒子的运动（维纳过程），为简单起见，仅考虑一维情形。在此情形，布朗粒子的平均位移比线性更为缓慢地增长，平均位移与时间的增长关系为：

$$\langle x(t)\rangle=\int_0^\infty xP(x,t)\mathrm{d}x=\frac{FK_\alpha t^\alpha}{T\Gamma(1+\alpha)} \tag{6-376}$$

式中，K_α 是广义扩散系数，F 是外场产生的恒力。

在前面讨论的正常的福克—普朗克方程中，关于维纳过程曾得到下述关系：

$$P_1(x,t)=\frac{1}{\sqrt{4\pi t'}}\exp\left[-\frac{(x-Ft'/T)^2}{4t'}\right] \tag{6-377}$$

在此，选定 $K_1 = 1$ 。对于分数情形，使用式 6-351 的变换，即可得到分数的密度函数。在拉普拉斯相空间，根据前面的讨论，可以得到密度函数的拉普拉斯谱：

$$\hat{P}(x,\omega) = \frac{F\omega^{\alpha-1}\tau^{\alpha}}{T\sqrt{1+4(\omega\tau)^{\alpha}}}\exp\left\{\frac{F[x - \sqrt{1+4(\omega\tau)^{\alpha}}|x|]}{2T}\right\} \tag{6-378}$$

上式中引入了新的常数 $\tau^{\alpha} = T^2/(F^2K_{\alpha})$ 。对于 $(\omega\tau)^{\alpha} \ll 1$ ，对应 $P(r,t)$ 的长时行为，我们可以得到：

$$\hat{P}(x,\omega) \sim \begin{cases}\frac{F}{T}\omega^{\alpha-1}\tau^{\alpha}\exp\left[-\frac{F}{T}\tau^{\alpha}\omega^{\alpha}x\right] & (x>0)\\ \frac{F}{T}\omega^{\alpha-1}\tau^{\alpha}\exp\left[-\frac{F}{T}|x|(1+\tau^{\alpha}\omega^{\alpha})\right] & (x\leqslant 0)\end{cases} \tag{6-379}$$

根据上式，有渐进关系 $\int_{-\infty}^{0}\hat{P}(x,\omega) \sim \omega^{\alpha-1}$ ；从拉普拉斯变换的性质则有 $\int_{-\infty}^{0}P(x,t) \sim 1/t^{\alpha}$。因此有特征：

$$P(x,t) = 0|_{x<0,t\to\infty}$$

于是，对式 6-379 实施逆拉普拉斯变换，定义系数 $A = \frac{F}{T}\tau^{\alpha}$ 密度函数 $P(r,t)$ 的渐进行为则表示为：

$$\lim_{t\to\infty}P(x,t) = \begin{cases}\frac{1}{\alpha A^{1/\alpha}x^{1+1/\alpha}}l_{\alpha}\left(\frac{t}{A^{1/\alpha}x^{1/\alpha}}\right)\Bigg|_{x>0}\\ 0\Bigg|_{x<0}\end{cases} \tag{6-380}$$

对式 6-380 积分，得到分布函数：

$$\lim_{t\to\infty}\int_{-\infty}^{x}P(x,t)\mathrm{d}x = 1 - L_{\alpha}\left(\frac{t}{A^{1/\alpha}x^{1/\alpha}}\right) \tag{6-381}$$

式 6-381 是非均匀空间（偏向）的 CTRW 在 $t\to\infty$ 时的极限。或者说，线性外场中的分数福克—普朗克方程的解收敛于偏向空间的 CTRW 在 $t\to\infty$ 时的极限。

利用伽马函数的性质，得到长时近似下在原点的密度分布：

$$P(0,t) \sim \frac{A}{\Gamma(1-\alpha)}t^{-\alpha} \tag{6-382}$$

特别的，当 $F = 0$ 时，由式 6-381 得到 $P(0,t) \sim t^{\alpha/2}$ ；因此均匀场中原点附近的衰减要比非均匀场中的衰减快。

根据式 6-353，我们可以得到 $\alpha = 1/2$ 时的 PDF：

$$P(x,t) = \frac{1}{(tK_{1/2}^2\pi)}\int_0^{\infty}(4\pi t')^{-1/2}\exp\left[\frac{-t'^2}{4K_{1/2}^2t} - \frac{(x-Ft'/T)^2}{4t'}\right]\mathrm{d}t' \tag{6-383}$$

上式可以数值计算。在长时近似下，上式的渐进行为为：

$$P(x,t) \sim \frac{A}{\sqrt{\pi t}}\exp\left[-\frac{A^2x^2}{4t}\right] \tag{6-384}$$

根据以上的积分表达式和渐进行为，得到密度函数 PDF 的数值计算结果，由图 6-3 表

示，在线性外力场中的分数扩散过程的 PDF。此图分布对应四个时间值。点线表示长时近似下的渐进解，所有时刻的最大值均处于空间坐标原点 $x=0$。计算时，为简便计，选取 $F = T = K_\alpha = 1, \alpha = 1/2$，是一个无量纲标度的典型的欠扩散过程。

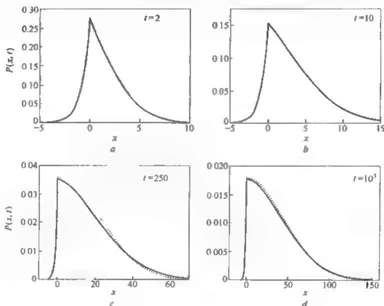


图 6-3

6.6.4 布朗粒子的首通时间

考虑在外线性场（$F(x) = F > 0$）中做一维运动的布朗粒子。假设布朗粒子在初始时刻 $t = 0$ 处于原点（$x_0 = 0$），吸收边界点是 $x = a > 0$，即处于 $x = a$ 处的布朗粒子将即刻被无限低势能所吸收，从而在该处的概率密度为 0（$P(a,t) = 0$）。具有这种特殊边界条件的分数福克—普朗克方程的解可以用通常的福克—普朗克方程的解的常规方法获得。在此，采用拉普拉斯相空间的虚方法求解。关于自由边界条件的分数福克—普朗克方程在拉普拉斯相空间的解的形式是（高斯函数的拉普拉斯变换）：

$$\hat{\xi}(x,\omega) = \frac{F\omega^{\alpha-1}\tau^{\alpha}}{T\sqrt{1+4(\omega\tau)^{\alpha}}}\exp\left[\frac{F(x-\sqrt{1+4\omega^{\alpha}\tau^{\alpha}})|x|}{2T}\right] \qquad (6\text{-}385)$$

对应式 6-351，得到分数福克—普朗克方程的吸收边界条件的解的形式：

$$\hat{P}(x,\omega) = \hat{\xi}(x,\omega) - e^{Fa/T}\hat{\xi}(x-2a,\omega) \qquad (-\infty < x < a) \qquad (6\text{-}386)$$

在时间间隔 $(0,t)$ 内没有到达边界的布朗粒子的概率（残留概率）$S(t)$ 在拉普拉斯相空间中的谱函数为：

$$\hat{S} = \int_{-\infty}^{a}\hat{P}(x,\omega)\mathrm{d}x \qquad (6\text{-}387)$$

将式 6-387 代入式 6-385，得到残留概率密度的拉普拉斯谱：

$$\hat{S}(\omega) = \frac{1}{\omega}\left\{1 - \exp\left[\frac{F(1 - \sqrt{1 + 4\omega^{\alpha}\tau^{\alpha}})a}{2T}\right]\right\} \tag{6-388}$$

用 t_f 表示布朗粒子第一次到达边界的首通时间，则布朗粒子按首通时间分布的概率密度函数为：

$$\eta(t_f) = -\frac{dS(t_f)}{dt_f} \tag{6-389}$$

该表达式在拉普拉斯相空间的形式（实施拉普拉斯变换）：

$$\hat{\eta}(\omega) = -\omega\hat{S}(\omega) + 1 \tag{6-390}$$

将式 6-388 代入上式，得到：

$$\hat{\eta}(\omega) = \exp\left\{\frac{F(1 - \sqrt{1 + 4\omega^{\alpha}\tau^{\alpha}})a}{2T}\right\} \tag{6-391}$$

因为式 6-390 得到 $\hat{\eta}(\omega = 0) = 1$，所以首通时间的概率密度函数是归一化的。而对于 $F = 0$ 时的概率密度函数则是半空间的首通时间的 lèvy 稳定概率密度函数：

$$\hat{\eta}(\omega) = \exp\left[-\frac{\omega^{\alpha/2}}{\sqrt{K_{\alpha}}}a\right] \tag{6-392}$$

对于 t_f 很大的情形，导致了 ω 趋于 0，此时的首通时间概率密度函数具有渐进行为：

$$\eta(t_f) \sim \frac{a\alpha}{2\Gamma(1 - \alpha/2)\sqrt{K_{\alpha}}} t_f^{-(1+\alpha/2)} \tag{6-393}$$

对于外力为有限值，由式 6-391 进行指数展开后进行逆拉普拉斯变换，得到低频（ω 趋于零对应大的首通时间 t_f）的 $\alpha < 1$ 时渐进行为：

$$\eta(t_f) \sim \frac{aT\alpha}{\Gamma(1 - \alpha)FK_{\alpha}} t^{-(1+\alpha)} \tag{6-394}$$

这与第 3 章所讨论的 $\alpha = 1$，$F > 0$ 时的首通时间的概率密度有很大的不同，后者是按指数规律衰减的，而此处则是按幂律衰减。

6.7 在外力场中的 lèvy 飞行

6.7.1 lèvy 飞行现象

lèvy 飞行是指在分布满足 lèvy 分布-遵从广义中心极限定理的噪声驱动下的布朗粒子的运动。lèvy 分布具有长尾特征，其衰减遵从幂律，而非一般的高斯分布的指数衰减。由于长尾分布的特征，使得 lèvy 飞行的空间位移的二阶矩（即方均位移）发散，其对应的布朗粒子的运动轨迹用计算机如图 6-4 所示，布朗粒子做 lèvy 飞行时的运动轨迹，模拟时采用了 lèvy 指数为 $\alpha = 1/2$。从模拟轨道可以看出，在 lèvy 噪声驱动下的布朗粒子出现了长程的迁移现象。

为叙述简单起见，仅考虑一维情形。设 $F(x)$ 是外场中的作用力。布朗粒子所受到的环境热浴中的驱动噪声 $\xi(t)$ 满足 lèvy 分布，$\xi(t)$ 在傅里叶相空间的谱为：



图 6-4

$$\tilde{p}(k) = \int p(\xi)\exp(-ik\xi)d\xi = \exp(-D|k|^{\alpha}) \tag{6-395}$$

由广义中心极限定理，限制了 lèvy 指数满足 $(0 < \alpha < 2)$ 。采用傅里叶相空间的里兹（Riesz）的分数导数算符：

$$\nabla^{\alpha} = -\int \frac{|k|^{\alpha}}{(2\pi)^{d}} e^{ik\cdot x} dk \tag{6-396}$$

特别是当 $\alpha = 1$ 时该算符对应通常意义下的梯度算符；$\alpha = 2$ 时则对应拉普拉斯算符。定义式中的 d 表示多维空间中的维数，在此处应该取为 1；k 表示傅里叶变换的空间波矢，矢量表示多维空间 里兹算符的基本性质可以看作 $\nabla^{\mu} r^{d} = r^{d-\mu}$ 、定义了里兹算符后，可以将分数的福克—普朗克方程写为：

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{F(x)P(x,t)}{\gamma m}\right) + D\,\nabla^{\alpha} P(x,t) \tag{6-397}$$

上式中的 D 表示广义的扩散系数，采用里兹算符后，说明扩散之源在于 lèvy 噪声，而群体的迁移来自于外场和黏滞（从涨落耗散理论知道，黏滞也是来自于环境热浴的耗散作用）。

6.7.2 自由场中的 lèvy 飞行

在自由场中，分数的福克 普朗克方程式 6-397 简化为：

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = D\,\nabla^{\alpha} P(x,t) \tag{6-398}$$

对上式的空间变量实施傅里叶变换，注意到傅里叶变换的微分性质，得到：

$$\tilde{F}\left\{\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}\right\} = \frac{\partial \tilde{P}(k,t)}{\partial t} = \tilde{F}\{D\,\nabla^{\alpha} P(x,t)\} = -D|k|^{\alpha}\tilde{P}(k,t) \tag{6-399}$$

则式 6-399 在初始条件 $x(0) = 0$ ，$P(x,0) = \delta(x)$ 或 $\tilde{P}(k,0) = 1$ 下有解：

$$\tilde{P}(k,t) = e^{-Dt|k|^{\alpha}} \tag{6-400}$$

这正是我们前面讲到的 lèvy 分布的特征函数。对上式实施逆傅里叶变换，得到用 Fox

函数表示的实时空间的密度函数：

$$P(x,t) = \frac{\pi}{\alpha|x|}H_{2,2}^{1,1}\left[\frac{|x|}{(Dt)^{1/\alpha}}\bigg|_{(1,1),(1,1/2)}^{(1,1/\alpha),(1,1/2)}\right] \tag{6-401}$$

式 6-401 的结论实际上是源于在 lèvy 分布条件下的稳定性定律。根据前面讲到的 Fox 函数的级数表达式，我们直接得到密度函数的渐进行为：

$$P(x,t) \sim \frac{Dt}{|x|^{1+\alpha}} \tag{6-402}$$

此渐进行为成立的前提条件是 $|x|^{\alpha}/(Dt) \gg 1$ 。由此渐进行为所计算出来的布朗粒子位移方均值将是发散的，$\langle x^2(t)\rangle = \infty$ 。从物理意义上来说，产生发散的原因是布朗粒子出现了长跳，如图 6-4 所示。而从数学的角度来看，则是由于 lèvy 分布的特征函数式 6-400 在原点发散：

$$\langle x^2(t)\rangle = -\frac{\partial^2}{\partial k^2}\tilde{P}(k,t)\,|_{k=0} \to \infty \tag{6-403}$$

采用步长限制（即布朗粒子的每次跳长有限，截断分布的长尾），这样可以避开发散因素，从而得到方均位移（*MSD*）的近似表达式：

$$\langle x^2(t)\rangle_L \sim \int_{-L_1t^{1/\alpha}}^{L_1t^{1/\alpha}} x^2P(x,t)\,\mathrm{d}x \sim t^{2/\alpha} \tag{6-404}$$

由此表达式可以进行数字模拟。模拟的方均位移与时间的关系如图 6-5 所示，在分布截断后的布朗粒子的位移方均—时间关系的计算机模拟。图中，时间坐标和 *MSD* 坐标均采用了自然对数变换后的值。模拟中 lèvy 指标具有确定值 $\alpha = 1$，拟合曲线的斜率为 1.990 ±0.028。由于采用了 log-log 坐标，使得幂变化曲线转换为直线：

$$\log(MSD) = \log(\langle x^2(t)\rangle) \sim \log(t^{1/\alpha}) = \frac{1}{\alpha}\log(t) \tag{6-405}$$

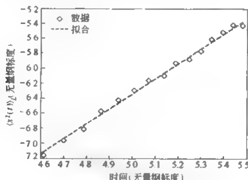


图 6-5

应该强调，截断后的概率密度分布所得到的有界的方均位移是一个近似结果。当 $\alpha > 1$时，位移绝对值的方均值收敛且正比于截断的位移方均值：

$$\langle |x(t)|\rangle^2 = \left(\int |x| P(x,t)\mathrm{d}x\right)^2 \sim \langle x^2(t)\rangle_L \tag{6-406}$$

图6-6显示了当 $\alpha = 1.5$ 时的截断的位移方均与位移绝对值方均的模拟情况，平行的两条拟合直线说明这两者之间具有正比关系，$\langle x^2(t)\rangle_L$、$\langle |x|\rangle^2$ 与时间的对应关系的计算机模拟结果，在对数—对数坐标中的描述。模拟的 lèvy 指数 $\alpha = 1.5$，拟合曲线的斜率为 1.363 ± 0.013 和 1.364 ± 0.035，与理论值4/3有较好的吻合。低位的拟合线对应截断的位移方均，高位的拟合线绝对值位移方均。

图6-7给出了在给定时间值时，以 lèvy 指标为函数变量的截断位移方均与 α 的对应关系。根据关系式6-404的 lèvy 指标 α 与给定时间的截断方均位移的计算机模拟关系曲线。从曲线可以看出，在 lèvy 指标 $\alpha = 2$ 处，曲线出现了转折。$\alpha > 2$ 以后，曲线转换为直线。转折点对应正常扩散。

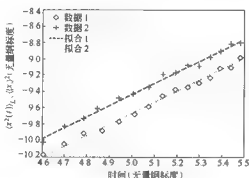


图6-6

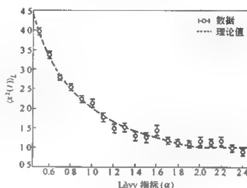


图6-7

自由场中的 lèvy 飞行的以上性质，也可以应用特征函数的方法得到。用同样的思想和方法，也可以讨论关于速度的密度分布 $P(v,t)$。由此分布，将得到关于速度的二阶矩发散：

$$\langle v^2\rangle \to \infty \tag{6-407}$$

这对于有限质量的布朗粒子来说，显然是不合理的。因此自由场中的分数福克—普朗克方程的构建需要修改。

6.7.3 恒力场中的 lèvy 飞行

对于外场为恒力的情形，$F(x) = F_0$，相应的分数福克—普朗克方程可写为：

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{F_0 P(x,t)}{\gamma m}\right) + D\,\nabla^{\alpha} P(x,t) \tag{6-408}$$

对上式关于空间变量实施傅里叶变换，注意傅里叶变换的微分性质，得到傅里叶相空间的分数福克—普朗克方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(k,t) = \left(-ik\frac{F_0}{\gamma m} - D|k|^{\alpha}\right)P(k,t) \tag{6-409}$$

对于给定的初始条件 $P(k,0) = 1$，上式所导致的传播子解为：

$$P(k,t) = \exp\left(-t\left[ik\frac{F_0}{\gamma m} + D|k|^{\alpha}\right]\right) \tag{6-410}$$

这与自由场中的传播子具有相同的特征，均为 lèvy 分布，其解析形式仍然可用 Fox 函数描述，具有式 6-401 的形式，只是由于外场的作用产生了坐标的平移。实施逆傅里叶变换，然后进行伽利略坐标变换，传播子行为为：

$$P(x,t) = P_0\left(x - \frac{F_0 t}{\gamma m}, t\right) \tag{6-411}$$

上式中 P_0 表示自由场中的 lèvy 飞行的密度函数。伽利略变换导致坐标平移 $x \to x - F_0 t/(\gamma m)$，此变换表征了外场的力平衡了环境热浴所产生的黏滞。恒力场中的 lèvy 飞行与恒速度场中的 lèvy 飞行相类似。在速度场中，布朗粒子的跳长将受到牵连速度的影响。在静止坐标系中的跳长，由伽利略变换可知为 $x = x' - vt$，则两种坐标系中的等待时间的密度函数具有关系：

$$\phi(x,t) = \psi(x - vt, t) \tag{6-412}$$

根据傅里叶变换的定义和性质，则动、静两种坐标中的跳长概率密度的傅里叶谱为：

$$\tilde{\phi}(k,t) = e^{-ivkt}\tilde{\psi}(k,t) \tag{6-413}$$

对上式关于时间实施拉普拉斯变换，注意到拉普拉斯变换的位移性质，得到傅里叶—拉普拉斯相空间的跳长密度函数谱之间关系：

$$\hat{\tilde{\phi}}(k,\omega) = \hat{\tilde{\psi}}(k, \omega - ivk) \tag{6-414}$$

在此，相空间中的两种变量 ω、k 不再独立，而是由 $\omega - ivk$ 相关联起来。对于有限的特征时间 τ 和有限的二阶矩 σ^2，在 $(k,\omega) \to (0,0)$ 极限下，如果运动坐标系中的跳长分布是高斯的，对于动系中各向同性的等待时间谱可作二维的泰勒展开（见第 5 章连续时间随机行走），则等待时间的密度谱为：

$$\hat{\tilde{\phi}}(k,\omega) = \frac{1}{1 + (\omega + ivk)\tau}e^{-\sigma^2 k^2} \sim 1 - (\omega + ivk)\tau - \sigma^2 k^2 \tag{6-415}$$

如果等待时间是泊松的，则 Montroll-Weiss 方程的相空间表示为（见第 5 章连续时间随机行走）：

$$\hat{\tilde{P}}(k,\omega) = \frac{1}{\omega + ivk + \sigma^2\tau^{-1}k^2} \tag{6-416}$$

在初始条件 $P(x,0) = \delta(x)$ 下，对上式实施傅里叶—拉普拉斯逆变换，则得到速度场中的微分方程：

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -v\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} + D\frac{\partial^2 P(x,t)}{\partial x^2} \tag{6-417}$$

式中，$D = \sigma^2/\tau$。对于 lèvy 飞行上式的二阶导数转换为里兹算符：

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = -v\frac{\partial P(x,t)}{\partial x} + D\frac{\partial^{\alpha} P(x,t)}{\partial x^{\alpha}} \tag{6-418}$$

式6-418显然与式6-408形式相同，因此其解具有相同的形式。

对于标准的福克—普朗克方程和对应欠扩散的分数福克—普朗克方程（关于时间的黎曼-刘维尔分数积分方程），得到了广义爱因斯坦关系 $\langle x(t)\rangle_{F_0} = F_0\langle x^2(t)\rangle/2k_BT$，这个关系将有力场 F_0 存在的一阶矩和没有力场存在的二阶矩相联系起来。对于有力场存在的 lèvy 飞行式6-408，倘若选取了适当的振幅噪声（即热力学噪声满足 $D = k_BT/(\gamma m)$），则仅仅是 lèvy 指数在极限条件 $\alpha = 2$ 时，广义的爱因斯坦关系才成立。对于其他的非极限情形，由于位移的二阶以上矩发散，因此广义的爱因斯坦关系失效，此类情形违反了经典的涨落耗散定理。

6.7.4 谐振子势中的 lèvy 飞行

在谐振子势中做正常扩散运动的布朗粒子，最终要达到有限方差的平衡分布。而这种平衡分布恰好是吉布斯—玻耳兹曼分布，这可以从规范和能量守恒约束条件下的最大吉布斯熵获得。这一性质同样存在于谐振子势中的欠扩散输运。而对于谐振子势中的 lèvy 飞行，这种性质将不再成立，因为这个过程中存在无限大的方差。对吉布斯—玻耳兹曼平衡的破坏，暗示了 lèvy 飞行并不描述近平衡的热力学系统。

对于谐振子势 $V(x) = \frac{1}{2}\lambda x^2$，对应了胡克力 $F(x) = -\lambda x$。相应的分数福克—普朗克方程此时变为：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\lambda}{\gamma m}xP(x,t)\right) + D\,\nabla^{\alpha}P(x,t) \tag{6-419}$$

对上式实施傅里叶变换，得到其在傅里叶相空间共轭的方程是：

$$\frac{\partial}{\partial t}\tilde{P}(k,t) = \frac{-\lambda k}{\gamma m}\frac{\partial}{\partial k}\tilde{P}(k,t) - D|k|^{\alpha}\tilde{P}(k,t) \tag{6-420}$$

使用特征值方法，通过变量变换，可得到方程式6-419的解。

假设方程式6-419具有特征函数 $P_n(x,t)$，该函数可分离变量 $P_n(x,t) = T_n(t)\varphi_n(x)$，且设 $T_n(t)$ 的本征值为 λ_n，于是有：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}T(t) = -\lambda_n T(x) \tag{6-421}$$

将上述关系代入方程式6-419，合并同类项，得到：

$$\lambda_n\varphi_n(x) + \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\left[\frac{\lambda}{\gamma m}x\varphi_n(x)\right] + D\,\nabla^{\alpha}\varphi_n(x) = 0 \tag{6-422}$$

方程的完备解是正交函数系的线性组合 $P(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty}P_n(x,t)$。对于时间的行为，得到指数的衰减模型 $T_n(t) = \mathrm{e}^{-\lambda_n t}$，而对于空间的特征函数采用形式：

$$\tilde{\varphi}_n(k) = c_n|k|^{\lambda_n\gamma m/\lambda}\mathrm{e}^{-|k|^{\alpha}/\alpha} \tag{6-423}$$

空间特征函数采用特征为 $\lambda_n = (\lambda/\gamma m)\alpha n$，于是完备解在傅里叶相空间表示为：

$$\tilde{P}(k,t) = \mathrm{e}^{-D\gamma m|k|^{\alpha}/(\alpha\lambda)}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{D\gamma m}{\alpha\lambda}\right)^{n}|k|^{\alpha n}\mathrm{e}^{-\alpha n\lambda t/(\gamma m)} \tag{6-424}$$

此式的求和收敛于：

$$\tilde{P}(k,t) = \exp\left(-\frac{\gamma mD|k|^{\alpha}}{\alpha\lambda}\left[1 - e^{-\alpha\lambda t/\gamma m}\right]\right) \tag{6-425}$$

这与 lèvy 分布的特征函数具有 lèvy 相同的形式，所不同的仅仅是分布宽度由原来的广义扩散系数代换为具有时间因子的 $(\gamma mD/\lambda\alpha)(1 - e^{-\alpha\lambda t/\gamma m})$。所以，方程式 6-421 的在实空间的严格解，具有用 Fox 函数表示的式 6-401 的形式。对于 $\alpha = 2$，仍然对应正常的布朗运动。对于广义的 lèvy 指数 $\alpha < 2$，将产生不同的情形。但是无论如何，在热力学第二定律的支配下，系统总要达到稳定的热平衡，只是此时的稳定平衡分布是 lèvy 分布，具有如下的特征函数：

$$\tilde{P}_{st}(k,t) = \exp\left(-\frac{\gamma mD|k|^{\alpha}}{\alpha\lambda}\right) \tag{6-426}$$

前面已经讨论过，此分布具有发散的方均。在实空间的严格的稳定解可通过逆傅里叶变换，运用 Fox 函数的定义可以写为：

$$P_{st}(x) = \frac{\pi}{|x|}H_{2,2}^{1,1}\left[\frac{|x|^{\alpha}\alpha\lambda}{D\gamma m}\left|\begin{matrix}(1,1),(1,\alpha/2)\\(1,\alpha),(1,1/\alpha)\end{matrix}\right.\right] \tag{6-427}$$

此函数具有渐进行为：

$$P_{st}(x) \sim \frac{D\gamma m}{\alpha\lambda|x|^{1+\alpha}} \tag{6-428}$$

图 6-8 表示了 lèvy 飞行的模拟结果，在谐振子势中的 lèvy 飞行稳定解 P_{st} 对于 $|x|$ 的对数一对数柱状图。图中横坐标 $y = \ln|x|$ 表示布朗粒子飞行的位置对数值；纵坐标 $\ln P_{st}$ 表示飞行的密度分。

对式 6-424 实施逆傅里叶变换，返回到实空间，运用 Fox 函数，得到密度函数的严格解表示：

$$P(x,t) = \sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{n!}\left(\frac{D\gamma m}{\alpha\lambda}\right)^{n}\frac{\pi}{|x|}\alpha^{\lambda_n/(\gamma m)}e^{-\alpha n\lambda t/(\gamma m)} \times H_{2,2}^{1,1}\left[\frac{\alpha\lambda}{D\gamma m}|x|^{\alpha}\left|\begin{matrix}(1-\lambda_n/\gamma m,1),(1,\alpha/2)\\(1,\alpha),(1,\alpha/2)\end{matrix}\right.\right] \tag{6-429}$$

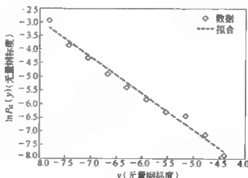


图 6-8

与通常的谐振子势中的福克—普朗克方程的解进行比较，也可以对应昂斯坦—乌伦贝克过程，可以看出这个解的形式中的特征值，当 $\alpha=2$ 时只能取偶数，这是由于我们考虑布朗粒子运动的初始位置是坐标原点。应该注意到 Fox 函数可以看做广义的厄密多项式，以至于解中的所有的奇数项厄密多项式均为 0，$H_{2n+1}(0)=0$。从式 6-429 所得到的对应于 $\lambda_0=0$ 解稳定，与式 6-427 有相似的稳定性。也可以看到，仅仅在正常的布朗粒子的扩散情形，$\alpha=2$，系统回复到玻耳兹曼分布：

$$P(x,t) \propto e^{-\lambda x^2/(2k_BT)} \tag{6-430}$$

当然，即使系统是孤立的，时间独立于系统，有限方差的玻耳兹曼平衡仍未达到。这可以理解为自由 lèvy 飞行的动能平均发散的原因。从广义朗之万方程出发：

$$\frac{d}{dt}v(t) = -\gamma v(t) + \gamma\eta(t) \tag{6-431}$$

根据第 2、4 章讨论的爱因斯坦的结果，选择高斯白噪声，在 $\alpha=2$ 的稳定状态，有：

$$\langle v^2 \rangle = D\gamma \Leftrightarrow \langle E_{kin} \rangle = \frac{m\gamma D}{2} \tag{6-432}$$

在谐振子势存在时，通过比较布朗粒子的平均能量：

$$\langle E_{kin} \rangle \approx \langle E_{pot} \rangle = \lambda\langle x^2 \rangle/2 \tag{6-433}$$

这意味着 $\langle x^2 \rangle \approx mD\gamma/\lambda$。事实上，求解谐振子势中的朗之万方程，可以得到严格的解 $\langle x^2 \rangle = mD\gamma/\lambda$，服从平衡定理；这一切在描述近平衡系统的欠扩散分数福克—普朗克方程时依然有效。然而，对于势场中 lèvy 飞行，由于方均位移发散，则表现出布朗粒子的动能发散。对于此困难，或许其他的统计理论可以克服。新近发展的 Tsallis 的广义熵理论可以对此做出一些适当的解释。

6.8 连续时间随机行走对反常扩散的描述

6.8.1 连续时间随机行走 CTRW 模型的回顾

连续时间随机行走模型是基于给定的跳长密度函数和等待时间密度函数的布朗粒子的行为描述。在给定的跳跃密度函数的前提下，跳长的密度函数和等待时间密度函数相应确定。我们简单回顾一下，对于简单的一维空间，如果跳长和时间是独立的，则跳长的 PDF 和等待时间的 PDF 与跳跃的 PDF 之间有分离变量的关系：

$$\psi(x,t) = w(t)\lambda(x) \tag{6-434}$$

式中，$\psi(x,t)$ 表示跳跃密度函数，$w(t)$ 表示等待时间密度函数，$\lambda(x)$ 表示跳长密度函数。如果跳长和等待时间是耦合的，则上述关系将变化为条件概率关系：

$$\psi(x,t) = p(x \mid t)w(t)$$

或

$$\psi(x,t) = p(t \mid x)\lambda(x) \tag{6-435}$$

上述关系的逆关系为：

$$\lambda(x) = \int_0^\infty \psi(x,t)dt \tag{6-436}$$

$$w(t) = \int_{-\infty}^{\infty} \psi(x,t)\mathrm{d}x \tag{6-437}$$

定义特征等待时间：

$$\tau = \int_0^{\infty} t w(t)\mathrm{d}t \tag{6-438}$$

定义跳长方差：

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{\infty} x^2 \lambda(x)\mathrm{d}x \tag{6-439}$$

根据特征时间和跳长方差的有限与发散，可将 CTRW 过程分类。在给定的跳长分布和等待时间分布的前提下，由 Montroll-Weiss 方程确定了布朗粒子的空间密度分布：

$$\hat{\tilde{P}}(k,\omega) = \frac{1-\hat{w}(\omega)}{\omega} \frac{\tilde{P}_0(k)}{1-\hat{\tilde{\psi}}(k,\omega)} \tag{6-440}$$

在此，我们采用了 Montroll-Weiss 方程的傅里叶—拉普拉斯相空间的表达式，式中 $\tilde{P}_0(k)$ 表示初始条件的傅里叶谱。如果等待时间、跳长方差均有限，则此行走过程对应正常扩散的高斯过程，在此不再对此问题进行讨论。以下分别对跳长方差发散和等待时间发散两种情况进行讨论。

6.8.2 长等待与欠扩散

考虑特征等待时间发散，而跳长方差有限的情况。我们将会看到，这将对应欠扩散行为。对于有限的跳长方差，跳长密度函数是解析的，通常体现为简单的高斯分布。而对于等待时间发散的情形，等待时间密度函数表现为长尾分布，在长时近似下，等待时间 PDF 具有渐进行为：

$$w(t) \sim A_\alpha(\tau/t)^{1+\alpha} \quad (0 < \alpha < 1) \tag{6-441}$$

对上式实施拉普拉斯变换，得到等待时间密度函数的拉普拉斯谱：

$$\hat{w}(\omega) \sim 1-(\omega\tau)^\alpha \tag{6-442}$$

上式的推导可以回顾到第 5 章的有关内容。将跳长的高斯分布变换到傅里叶空间，并在长波近似（$k \to 0$）下展开为泰勒级数，截取到二阶小量，带入 Montroll-Weiss 方程，则得到极限条件 $(k,\omega) \to (0,0)$ 下的密度函数的傅里叶—拉普拉斯谱：

$$\hat{\tilde{P}}(k,\omega) = \frac{P_0(k)}{\omega} \frac{1}{1+K_\alpha \omega^{-\alpha} k^2} \tag{6-443}$$

按照黎曼—刘维尔分数积分的定义有：

$${}_0D_t^{1-\alpha}P(x,t) = \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \frac{\partial}{\partial t}\int_0^t \frac{P(x,t')}{(t-t')^{1-\alpha}}\mathrm{d}t' \tag{6-444}$$

注意，根据定义，黎曼—刘维尔算符有如下的性质：

$${}_0D_t^{1-\alpha}t^p = \frac{\Gamma(1+p)}{\Gamma(p+\alpha)}t^{p+\alpha-1} \tag{6-445}$$

更广义的关系是：

$$ {}_0D_t^{1-q}t^p = \frac{\Gamma(1+p)}{\Gamma(1+p-q)}t^{p-q}, \quad {}_0D_t^{1-q}1 = \frac{1}{\Gamma(1-q)}t^{-q} \neq 0 \tag{6-446} $$

对式 6-443 实施逆傅里叶—拉普拉斯变换，则得分数积分方程：

$$ P(x,t) - P_0(x) = {}_0D_t^{1-\alpha}K_\alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x,t) \tag{6-447} $$

式中，K_α 为广义扩散系数。注意分数积分的积分规则：

$$ \hat{L}\{{}_0D_t^{-\alpha}P(x,t)\} = \omega^{-\alpha}\hat{P}(x,\omega) \quad (\alpha \geqslant 0) \tag{6-448} $$

从式 6-443 ~ 式 6-445，利用拉普拉斯变换的微分性质，得到分数扩散方程：

$$ \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = {}_0D_t^{1-\alpha}K_\alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x,t) \tag{6-449} $$

在前面章节我们曾经解此方程，得到布朗粒子在空间的密度分布从而得到欠扩散的方均位移。实际上根据第 5 章的结论：

$$ \langle x^2 \rangle = \lim_{k\to 0}\left[-\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}k^2}\hat{\hat{P}}(k,\omega)\right] \tag{6-450} $$

由式 6-443，直接得到：

$$ \langle x^2(t) \rangle = \frac{2K_\alpha}{\Gamma(1+\alpha)}t^\alpha \tag{6-451} $$

由于 lèvy 指数的限制，可知式 6-451 描述出了欠扩散过程。

将分数扩散方程式 6-449 重新写为等价的形式：

$$ {}_0D_t^{1-\alpha}P(x,t) - \frac{t^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)}P_0(x) = K_\alpha \frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x,t) \tag{6-452} $$

初值 $P_0(x)$ 按幂律倒数随时间衰减，由于 lèvy 指数的值域限制，使得波包的扩散要比正常扩散（标准扩散方程）慢。应该注意到，在 $\alpha \to 1$ 的条件下，分数扩散方程退化到菲克第二定理。分数扩散方程中的广义扩散系数定义为：

$$ K_\alpha = \frac{\sigma^2}{\tau^\alpha} \tag{6-453} $$

此扩散系数具有分数维度，由标量 σ、τ 确定。

方程式 6-449 的密度函数根据路径积分，其严格解用 Fox 函数表示为：

$$ P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi K_\alpha t^\alpha}}H_{1,2}^{2,0}\left[\frac{x^2}{4K_\alpha t^\alpha}\middle|\begin{matrix}(1-\alpha/2,\alpha)\\(0,1),(1/2,1)\end{matrix}\right] \tag{6-454} $$

实际上，由于谱密度式 6-443 中的拉普拉斯相空间变量 ω 出现了非整数次幂，从而使逆拉普拉斯—傅里叶变换不能够直接进行。通常可用三种方法计算逆变换。（1）梅林变换和定义逆梅林变换的路径积分的 Fox 函数表述；（2）可以把密度函数的谱表达式与相应 Fox 函数等同起来，使用已知的 Fox 函数的规则来计算逆拉普拉斯—傅里叶变换，得到的结果仍然是 Fox 函数；（3）可以首先对谱表达式进行逆傅里叶变换，以得到单纯的拉普拉斯谱函数：

$$P(x,\omega) = \frac{1}{2}\omega^{\frac{1}{2}-1}\exp(-|x|\omega^{\alpha/2}) \tag{6-455}$$

在低频近似下，将指数函数作泰勒级数展开，利用分数积分算符的性质式 6-445 依次作用在该级数的各项，最终结果仍然是级数形式，与式 6-454 相同。离开了 Fox 函数的等同性，所得到的级数并不能给出指数扩张的由 Fox 函数性质所描述的渐进行为的意义。

应用 Fox 函数的标准理论，可以得到渐进扩张的高斯行为：

$$P(x,t) \sim \frac{1}{\sqrt{4\pi K_\alpha t^\alpha}}\sqrt{\frac{1}{2-\alpha}}\left(\frac{2}{\alpha}\right)^{(1-\alpha)/(2-\alpha)}\left(\frac{|x|}{\sqrt{K_\alpha t^\alpha}}\right)^{-(1-\alpha)/(2-\alpha)} \times$$

$$\exp\left(-\frac{2-\alpha}{2}\left(\frac{\alpha}{2}\right)^{\alpha/(2-\alpha)}\left[\frac{|x|}{\sqrt{K_\alpha t^\alpha}}\right]^{1/(1-\alpha/2)}\right)^{3/2} \tag{6-456}$$

此渐进行为成立的条件是 $|x| \gg \sqrt{K_\alpha t^\alpha}$ 。这一推导已经在 6.3 中给予了较详细的推导。更进一步讨论可知，式 6-456 的 $P(x,t)$ 可以根据 Fox 函数的性质展开为级数形式：

$$P(x,t) = \frac{1}{\sqrt{4K_\alpha t^\alpha}}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n!\Gamma(1-\alpha[n+1]/2)}\left(\frac{x^2}{K_\alpha t^\alpha}\right)^{n/2} \tag{6-457}$$

此形式可进行计算机模拟。如果 α 是合适的实数，则 Fox 函数可以进一步简化。

图 6-9 描述了 lèvy 指数为 $\alpha = 1/2$ 时，所对应欠扩散的密度函数曲线。图中曲线从上至下分别对应时间 $t = 0.1$，1，10。

图 6-10 描述了 lèvy 指数为 $\alpha = 1$ 时，所对应正常扩散的密度函数曲线。图中曲线从上至下分别对应时间 $t = 0.05$，0.2，0.1。由此曲线与图 6-9 相比较，可以看出正常扩散的扩散速度要比欠扩散时快。

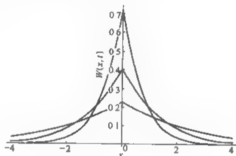


图 6-9

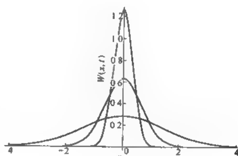


图 6-10

6.8.3 长跳跃与 lèvy 飞行

假设特征等待时间有限，而跳长方差发散，满足 lèvy 分布。于是跳长分布的特征函数为：

$$\bar{\lambda}(k) = \exp(-\sigma^\mu |k|^\mu) \sim 1 - \sigma^\mu |k|^\mu \tag{6-458}$$

式中，lèvy 指数满足 $1 < \mu < 2$ 。逆傅里叶变换上式，在条件 $|x| \gg \sigma$ 下，则得到渐进行

为：

$$\lambda(x) \sim A_\mu \sigma^{-\mu} |x|^{-1-\mu} \tag{6-459}$$

如果假设等待时间满足泊松分布，在长波和低频近似下，Montroll-Weiss 方程可写为：

$$\hat{\tilde{P}}(k,\omega) = \frac{1}{\omega + K^\mu |k|^\mu} \tag{6-460}$$

对上式实施逆傅里叶—拉普拉斯变换，使用算符 ${}_{-\infty}D_t^{1-\alpha}$，得到分数福克—普朗克方程：

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = K^\mu \ {}_{-\infty}D_t^{1-\alpha}(x,t) \tag{6-461}$$

式中的广义扩散系数定义为：

$$K^\mu = \frac{\sigma^\mu}{\tau} \tag{6-462}$$

对谱密度 $\hat{\tilde{P}}(k,\omega)$ 实施逆拉普拉斯变换，回到实时间形式，得到傅里叶谱密度：

$$\tilde{P}(k,t) = \exp(-K^\mu t |k|^\mu) \tag{6-463}$$

这是一个关于中心对称的 lèvy 分布的特征函数，正如前面讨论所说，描述了 lèvy 飞行。

逆傅里叶变换式 6-460，得到实时时空的密度函数的严格解。实际上在 6.3 的分数微分方程的求解中，已经得到用 Fox 函数表示的为：

$$P(x,t) = \frac{1}{\mu |x|} H_{2,2}^{1,1}\left[\frac{|x|}{(K^\mu t)^{1/\mu}} \middle|_{(1,1),(1,1/2)}^{(1,1/\mu),(1,1/2)} \right] \tag{6-464}$$

从上一节的讨论中，已经知道上式具有渐进行为：

$$P(x,t) \sim \frac{K^\mu t}{|x|^{1+\mu}} \quad (\mu < 2) \tag{6-465}$$

呈现典型的 lèvy 分布的长尾特征。

6.8.4 长等待和长跳跃之间的竞争

由于 lèvy 飞行中的方均位移发散，使得问题的讨论常常围绕着 $(x-t)$ 的标量关系或者密度函数的宽度进行，而非过程变量。为了避免方均位移的发散，我们曾对密度函数的宽度进行限制，定义了有限宽度（截断）的方均位移：

$$\langle x^2(t) \rangle_L \sim \int_{L_1 t^{1/\mu}}^{L_2 t^{1/\mu}} x^2 P(x,t) \mathrm{d}x \sim t^{2/\mu} \tag{6-466}$$

积分的截断意味着布朗粒子的活动被限制在一个虚盒子里面，此虚盒子的空间跨度为：

$$\Delta(t) = (L_1 - L_2) t^{1/\mu} \tag{6-467}$$

此虚盒子的跨度随时间而增加，这说明概率分布的主要部分存在于给定的空间间隔 $\Delta(t)$。

考虑通过等待时间、跳长密度分布所表示的随机行走特征，在截断关系下，导致了特

征等待时间τ和跳长方差σ^2均有限，从而得到前面章节所曾经讨论的分数扩散方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = {}_0D_t^{1-\alpha}K_\alpha^\mu \nabla^\mu P(x,t) \tag{6-468}$$

此处的广义扩散系数定义为$K_\alpha^\mu = \sigma^2/\tau^\alpha$。在截断后的虚盒子中所定义的方均位移$\langle x^2(t)\rangle_L$被称之为伪方均位移或虚方均位移，这个虚物理量揭示了瞬间的形式：

$$\langle x^2(t)\rangle \sim t^{2\alpha/\mu} \tag{6-469}$$

以此作为结论，得到图6-11所示的相图，分数扩散方程的相图。不同的相位特征划分为四个区域，各区域之间根据发散或有限的等待时间、跳长方差进行区分。这种区分也可以根据lèvy指标α、μ来进行，如图所示。

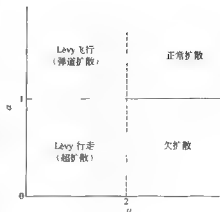


图6-11

6.9 广义统计热力学对反常扩散的描述

布朗粒子的反常扩散现象，使得美妙的玻耳兹曼—吉布斯的统计热力学理论遇到了极大的困难，甚至可以说失败（复杂系统的其他问题也会导致相似的困难）。

6.9.1 广义商的定义

为了摆脱诸如此类的困难，Tsallis等人建立了以广义商为基础的广义的统计热力学理论。广义商定义为：

$$S_q = k\frac{1-\sum_{i=1}^{W}p_i^q}{q-1};\quad \sum_{i=1}^{W}p_i = 1;\quad q\in R \tag{6-470}$$

式中，k是正的常数，W是系统的所有微观态数。对于$q<0$的情形，定义式中的焦点首先应集中在概率为非严格负的可能性上，其次S_q还可能发散；而对于$q>0$的情形，这些问题则可以不必考虑。在极限条件下（$q\to 1$），广义商恢复到玻耳兹曼—吉布斯商$\left(-k\sum_{i=1}^{W}p_i\ln p_i\right)$。商指标$q$关联到系统的微观动力学并被微观动力学所确定。商指标表征了系统的非广延程度，体现在下述的伪商增加原理上：

$$\frac{S_q(A+B)}{k} = \left[\frac{S_q(A)}{k}\right]+\left[\frac{S_q(B)}{k}\right]+(1-q)\left[\frac{S_q(A)}{k}\right]\left[\frac{S_q(B)}{k}\right] \tag{6-471}$$

这里，A、B是两个独立的系统，应该理解为系统$(A+B)$的概率可以分解为A系统的概率和B系统的概率。我们将会看到，对于所有的这些情形$S_q\geqslant 0$，$q<1$，$q=1$，相应的对应了超扩散、正常扩散、欠扩散。

另一个重要的性质是，假如系统所具有的所有微观态数（坐标数）W可以任意地分

离为两个可能的子集 W_L、W_M，这两个子集满足 $W = W_L + W_M$ 。定义这两个子集的概率密度分布为：

$$P_L = \sum_{i=1}^{W_L} p_i, \quad p_M = \sum_{i=W_L+1}^{W} p_i \tag{6-472}$$

由归一化，应该满足：

$$P_L + P_M = 1 \tag{6-473}$$

于是可以直接建立以下的系统与子系统之间的概率密度关系为：

$$S_q(\{p_i\}) = S_q(P_L, P_M) + P_L^q S_q(\{p_i/P_L\}) + P_M^q S_q(\{p_i/P_M\}) \tag{6-474}$$

上式中的花括号内的坐标 $\{p_i/P_L\}$ 表示条件概率，分号下的参量表示条件。这正好是著名的桑龙商的（Shannon）性质。需要说明的是，桑龙商的形式与此不同之处在于此处的广义商与条件概率之间的关系表现为 P_L^q 和 P_M^q ，而非桑龙商的 P_M 、P_L 。这个性质在广义的统计热力学中占有重要的地位。事实上，由于概率 $\{p_i\}$ 是 0 和 1 之间的广义数；对于 $q<1$，有 $p_i^q > p_i$ ，而对于 $q>1$ 则有 $p_i^q < p_i$ 。因此，商指标 q 在不同的值域 $q<1$，$q>1$，将对应地表示低和高概率事件；这一看似简单的性质，却是整个模型的核心。严格按照桑龙的思想线索，如果作如下假设：（1）广义商具有连续性；（2）在等概率条件下，作为微观状态数 W 的函数，广义商单调增加；（3）商指标 q 以 1 为临界值，将随机事件划分为高频事件和低频事件；（4）系统和子系统的广义商之间存在式 6-474 的关系，即系统的广义商与子系统之间的广义商与 P_M^q 、P_L^q 有关联，此关联中，商指标起到了很重要的作用。在以上的四条假设下，唯一种形式的广义商存在，既是式 6-470 所定义的广义商。

通常，玻耳兹曼—吉布斯商 S_1 满足下述关系：

$$-k\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}\alpha}\sum_{i=1}^{W} p_i^{\alpha}\right]_{\alpha=1} = -k\sum_{i=1}^{W} p_i \ln p_i = S_1 \tag{6-475}$$

我们运用杰克逊（Jackson）在 1909 年引入的，作用于随机函数的广义微分算符：

$$D_q f(x) = \frac{f(qx) - f(x)}{qx - x} \tag{6-476}$$

这一算符满足 $D_1 = \lim_{q\to 1} D_q = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}$ ，因此，有性质：

$$-k\left[D_q \sum_{i=1}^{W} p_i^{\alpha}\right]_{\alpha=1} = k\frac{1 - \sum_{i=1}^{W} p_i^q}{q-1} = S_q \tag{6-477}$$

这一性质提供了研究广义商 S_q 的一条途径。事实上，引入杰克逊微分算符的目地是为了推广来自于复杂系统的统计热力学的应用；对此应用，要设法联系到系统的标量不变性。应该注意到杰克逊算符测度了在 x 扩张下的函数，而普通的微分算符则测度了在 x 变换下的函数。

注意，根据广义微分算符，$\{p_i\}$ 定义了所有 q 值的凹凸性。对于所有的 $q>0$，S_q 具有凹性，对于所有的 $q<0$，S_q 则具有凸性。相比较而言，Renyi 商 $\{(\ln\sum_{i=1}^{W} p_i^q)/(1-q) = \{\ln[1+(1-q)S_q]\}/(1-q)\}$ 却不具备这种凹凸性。

6.9.2 内能约束的选择

在适当的条件限制下，广义商S_q具有极值（对于$q>0$，S_q在$\{p_i\}$上具有凹性，故而S_q有极大值；对于$q<0$，q在$\{p_i\}$上具有凸性，故而S_q有极小值）。对于孤立的微正则系统，仅存在一种约束：

$$\sum_{i=1}^{W} p_i = 1 \tag{6-478}$$

作为结论性地给出，广义商S_q的最优化立即就导致了等概率性，也就是$p_i = 1/W$，因此有如下关系：

$$S_q = k_B \ln_q W \tag{6-479}$$

而分数对数的定义为：

$$\ln_q x = \frac{x^{1-q}-1}{1-q}, \quad (\ln_1 x = \ln x) \tag{6-480}$$

此即著名的玻耳兹曼公式。式6-480的逆运算（反函数）为：

$$e_q^x = \exp_q(x) = [1+(1-q)x]^{1/(1-q)} \quad (e_1^x = e^x) \tag{6-481}$$

我们这里描述所涉及到的系统，是与环境热浴（热库）具有热接触的系统，也就是正则系统（当然，对巨正则系统在此不作讨论，因为巨正则系统的讨论与正则系统的讨论是一致的）。对于系统的限制，在此考虑三种情况。

第一种限制的选择（基于早期的假设，仅仅用于时间耦合的特殊系统），与通常的约束式6-478比较，可以写为下述形式：

$$\sum_{i=1}^{W} p_i \varepsilon_i = U^{(1)} \tag{6-482}$$

式6-482的上标（1）表示第一种限制选择，集合$\{\varepsilon_i\}$为系统在选定了边界条件后的哈密顿量的本征值。从另一个角度来说，在此选择限制之中包含标准的内能定义。借助于通常的求极值的方法和广义的微分算符，根据广义商的极值原理，由广义商的定义式6-477和内能限制条件式6-482，得到：

$$p_i^{(1)} = \frac{[1-(q-1)\beta^* \varepsilon_i]^{1/(q-1)}}{\sum_{j=1}^{W}[1-(q-1)\beta^* \varepsilon_j]^{1/(q-1)}} \tag{6-483}$$

在此我们必须强调，β^*并不是通常使用的与内能限制有关联的拉格朗日乘子，上标星号的引入正是因为这个原因。对于表达式6-483，应该注意两个特征，（1）在极值条件$q\to1$下，密度分布函数退回到玻耳兹曼—吉布斯分布（$p_i \sim \exp(-\beta\varepsilon_i)$）；（2）与微观能量的依赖关系呈幂律关系，而非所熟知的指数关系。

这种对内能的选择限制是不充分的，将导致严重的数学困难，在lèvy分布的反常扩散系统中，将出现方均位移的发散。实际上，在$q>1$时，直接利用式6-483求方均位移，将出现发散的结果。因此，为了克服这种困难，对内能的限制选择提出了第二种条件：

$$\sum_{i=1}^{W} p_i^q \varepsilon_i = U_q^{(2)} \tag{6-484}$$

此处，式6-484中上标（2）表示对内能的第二种选择限制。利用广义商的极值条件，在第二种内能限制条件下，得到：

$$p_i^{(2)} = \frac{[1-(1-q)\beta\varepsilon_i]^{1/(1-q)}}{Z_q^{(2)}} \tag{6-485}$$

式中的广义的配分函数 $Z_q^{(2)}$ 表示为：

$$Z_q^{(2)}(\beta) = \sum_{j=1}^{W}[1-(1-q)\beta\varepsilon_j]^{1/(1-q)} \tag{6-486}$$

显然，此处配分函数的形式与第一种选择限制的配分函数的形式相同。但是，必须注意到前面的因子（$q-1$）转换为现在的（$1-q$），而 β^* 因子转换为现在的，通常意义下的拉格朗日乘子 β。也即：

$$[p_i^{(2)}(\beta)]_q = [p_i^{(1)}(\beta^* \to \beta)]_{2-q} \quad (\forall i) \tag{6-487}$$

在第二种选择限制下，对于所有 $q<1$ 的值，分布函数表现出了截断（也即是当系统能级高到足以使式6-481的 e_q 函数的宗量产生负值时，概率变为零）；然而，而对于 $q>1$ 的所有值，在第一种选择下也出现类似的截断。在第二种选择限制下，表现出的平衡分布可以便利地写为：

$$p_i^{(2)} = \frac{e_q^{-\beta\varepsilon_i}}{Z_q^{(2)}}, Z_q^{(2)} = \sum_{j=1}^{W} e_q^{-\beta\varepsilon_j} \tag{6-488}$$

这与玻耳兹曼—吉布斯函数相类似。通过引入 $T=1/(k_B\beta)$，则直接得到：

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_q}{\partial U_q^{(2)}} \tag{6-489}$$

$$F_q^{(2)} \equiv U_q^{(2)} - TS_q = -\frac{1}{\beta}\ln_q Z_q^{(2)} \tag{6-490}$$

$$U_q^{(2)} = -\frac{\partial \ln_q Z_q^{(2)}}{\partial\beta} \tag{6-491}$$

$$C_q^{(2)} \equiv T\frac{\partial S_q}{\partial T} = \frac{\partial U_q^{(2)}}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 F_q^{(2)}}{\partial T^2} \tag{6-492}$$

由此可以看到，通常的热动力学勒让德结构对所有的 q 值保持有效，而且对于广义的商和限制，这种结构依然有效。虽然决定论对此表述体现出支持，但是在更多的事例中，勒让德结构并未被考虑为物理规范。第二种限制选择中，根据 H 定理而提出的许多重要的 q 不变性质已经被证实。由于这些性质是一些平凡的数学特征；因此可以毫无顾忌地应用于理论物理中。以上的这些性质与控制特殊系统的各种反常行为的成功也许是一般表现形式的基础。这第二种选择限制暗示了三个结论，根据人们所熟知的理论物理的基础，这些结论是原则允许的。

第一个并非常的结论是：由式6-485，式6-486所给出的分布，并不是能量谱 $\{\varepsilon_i\}$ 的均匀变换的不变量；也就是说热动力学的结果依赖于系统的能量结构的选择。在实际问题的处理中，这种依赖并不是一个很大的困难；因为相当的系统自动地选择了基态能量（哈密顿的最低本征值）作为能量的零点。作为理论的基础，这个特征在理解上存在着困

扰。

第二个非常结论是：在广义内能 $U_q^{(2)}$ 定义的方式中，揭示了所有的理论上的可观测量均以相同的途径表现出来；这也就是说，通过所谓的 q 的期望值 $O_q^{(2)} = \langle O_i \rangle_q = \sum_{i=1}^{W} P_i^q O_i$（$\{O_i\}$ 是联系任意可观测量 O 的本征值）表现出来。虽然这些量的非平均定义违背了概率理论（事实上，$\langle O_i \rangle_q = \langle p_i^{q-1} O_i \rangle$，因此这个熟知量的 q 的期望值是零，除了不熟悉的量的标准平均值之外）；数学量 $\langle 1 \rangle_q$ 不等于单位的这一事实通常是难以解释的（除非人们愿意接受广义商在增加和减少的影响的非广泛结果）。尽管关于 q 不变的埃伦费斯特（Ehrenfest）定理保证了只要可观测量 O 与哈密顿交换，q 的期望值 $\langle O_i \rangle_q$ 就是一个运动常数。这种非保持的规范是又一个困扰人们的问题。

第三个非常结论是：如果存在两个系统 A、B，且满足：

$$p_{ij}^{A+B} = p_i^A p_j^B, \quad \varepsilon_{ij}^{A+B} = \varepsilon_i^A + \varepsilon_j^B \tag{6-493}$$

则第二种约束选择具有关系：

$$U_q^{(2)}(A+B) = U_q^{(2)}(A) + U_q^{(2)}(B) + (1-q)\left[\frac{U_q^{(2)}(A)S_q(B)}{k_B} + \frac{U_q^{(2)}(B)S_q(A)}{k_B}\right] \tag{6-494}$$

这与通常的 $U_q^{(2)}(A+B) = U_q^{(2)}(B) + U_q^{(2)}(A)$ 有所不同；或者说，热力学第一定律（能量守恒定律）的微观形式并没有表现为宏观的形式。对此人们当然持反对态度，如果人们愿意接受非增加的商式6-471，为什么不能够接受同样违背常规的能量？焦点是商作为信息量，而能量则是力学量，这是又一种对上面所述的内能的非增加运算的相反的直觉。

现在在位置空间中描述对内能限制的第三种选择。实质上，可以同时地避免三种反常结论，引入内能约束：

$$\frac{\sum_{i=1}^{W} p_i^q \varepsilon_i}{\sum_{i=1}^{W} p_i^q} = U_q^{(3)} \tag{6-495}$$

也就是说，我们用位置概率 $p_i^q / \sum_{j=0}^{W} p_j^q$（有时对应着伴随概率）来衡量哈密顿本征值，上标（3）表示第三种选择。由广义商 S_q 的极值条件导致了：

$$\begin{aligned} p_i^{(3)} &= \frac{\left[1-(1-q)\beta(\varepsilon_i - U_q^{(3)})/\sum_{j=1}^{W}(p_j^{(3)})^q\right]^{1/(1-q)}}{\overline{Z}_q^{(3)}} \\ &= \frac{\exp_q\left[-\beta(\varepsilon_i - U_q^{(3)})/\sum_{j=1}^{W}(p_j^{(3)})^q\right]}{\overline{Z}_q^{(3)}} \end{aligned} \tag{6-496}$$

式中的配分函数写为：

$$\overline{Z}_q^{(3)}(\beta) = \sum_{i=1}^{W}\left[1-(1-q)\beta(\varepsilon_i - U_q^{(3)})/\sum_{j=1}^{W}(p_j^{(3)})^q\right]^{1/(1-q)}$$

$$= \sum_{i=1}^{W} \exp_q\{-\beta(\varepsilon_i - U_q^{(3)})/\sum_{j=1}^{W}(p_j^{(3)})^q\} \tag{6-497}$$

由此可以得到：

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_q}{\partial U_q^{(3)}}, \quad T = 1/k\beta \tag{6-498}$$

$$F_q^{(3)} = U_q^{(3)} - TS_q = U_q^{(3)} - \frac{1}{\beta}\ln_q \overline{Z}_q^{(3)} \tag{6-499}$$

因此，

$$S_q = k\ln_q \overline{Z}_q^{(3)} \tag{6-500}$$

$$\sum_{i=1}^{W}(p_i^{(3)})^q = (\overline{Z}_q^{(3)})^{1-q} \tag{6-501}$$

由于 $\overline{Z}_q^{(3)} = W$ 对应所有温度成立，以至于所有的状态具有非负的关联概率：

$$\lim_{T\to\infty} \overline{Z}_q^{(3)} = W \quad (\forall q) \tag{6-502}$$

使用广义商的表达式 6-500 则有非负的关联概率密度：

$$p_q^{(3)} = \frac{\exp_q[(\beta/(\overline{Z}_q^{(3)})1-q)(\varepsilon_i - U_q^{(3)})]}{\overline{Z}_q^{(3)}} \tag{6-503}$$

此外，利用自由能表达式 6-499，以及：

$$\beta\frac{\partial U_q^{(3)}}{\partial\beta} = \frac{\partial(\ln_q \overline{Z}_q^{(3)})}{\partial\beta} \tag{6-504}$$

得到有趣的关系：

$$U_q^{(3)} = \frac{\partial(\beta F_q^{(3)})}{\partial\beta} \quad (\forall q) \tag{6-505}$$

我们注意到 $\overline{Z}_q^{(3)}$ 对应与 $U_q^{(3)}$ 有关的能级 $\{\varepsilon_i\}$。为了将能量基准替换为零，我们重新定义配分函数：

$$\ln_q \overline{Z}_q^{(3)} = \ln_q \overline{Z}_q^{(3)} - \beta U_q^{(3)} \tag{6-506}$$

根据式 6-505、自由能表达式 6-499，得到熟悉的结论：

$$F_q^{(3)} = -\frac{1}{\beta}\ln_q \overline{Z}_q^{(3)} \tag{6-507}$$

$$U_q^{(3)} = -\frac{\partial}{\partial\beta}\ln_q \overline{Z}_q^{(3)} \tag{6-508}$$

最终，可以验证：

$$C_q^{(3)} = T\frac{\partial S_q}{\partial T} = \frac{\partial U_q^{(3)}}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 F_q^{(3)}}{\partial T^2} \tag{6-509}$$

如同第二种选择一样，第三种选择满足勒让德结构，对于 $q<1$ 表现出了十分有用的截断，满足各种广义 q 定理。然而，使第二种选择成为十分特殊选择的原因是在第二种选择讨论时所述及的三种反常结论。

首先，如果对本征值序列 $\{\varepsilon_i\}$ 增加一个常数 ε_0，内能约束 $U_q^{(3)}+\varepsilon_0$ 将代替 $U_q^{(3)}$，从而偏离微分不变量 $\{\varepsilon_i - U_q^{(3)}\}$。所有的热力学量依次地偏离位置概率的不变量。

其次，$U_q^{(3)}$ 的定义指出了归一化的 q 的期望值：

$$O_q^{(3)} = \langle\langle O_i\rangle\rangle_q = \frac{\sum_{i=1}^{W} p_i^q O_i}{\sum_{i=1}^{W} p_i^q} = \frac{\langle O_i\rangle_q}{\langle 1\rangle_q} \tag{6-510}$$

式中，O 表示任意的可观测量。于是 $(\langle\langle 1\rangle\rangle_q = 1, \forall q)$ 变成了平凡情形。

第三，能量守恒的形式亦是通常的。即对于由两子系统 A、B 构成的系统 $A+B$，则有：

$$U_q^{(3)}(A+B) = U_q^{(3)}(A) + U_q^{(3)}(B) \tag{6-511}$$

在 $q=1$ 时，此即是热力学的能量守恒定律。在第二种选择约束下的能量关系式6-494可以重新写成如下形式：

$$\frac{U_q^{(2)}(A+B)}{1+(1-q)S_q(A+B)/k_B} = \frac{U_q^{(2)}(A)}{1+(1-q)S_q(A)/k_B} + \frac{U_q^{(2)}(B)}{1+(1-q)S_q(B)/k_B} \tag{6-512}$$

再利用方程式6-470，则式6-512变换为：

$$\frac{U_q^{(2)}(A+B)}{\sum_{i,j}[p_{ij}^{(2)}(A+B)]^q} = \frac{U_q^{(2)}(A)}{\sum_i[p_i^{(2)}(A)]^q} + \frac{U_q^{(2)}(B)}{\sum_j[p_j^{(2)}(B)]^q} \tag{6-513}$$

这便回到式6-511的形式。

如果我们从式6-496的分子、分母中分别提取因子 $1+(1-q)\beta U_q^{(3)}/\sum_{j=1}^{W}(p_q^{(3)})^q$，然后相约去，最后得到：

$$p_i^{(3)}(\beta) = \frac{e_q^{-\beta'\varepsilon_i}}{Z_q^{(3)'}},\quad Z_q^{(3)'} = \sum_{j=1}^{W} e_q^{-\beta'\varepsilon_j} \tag{6-514}$$

$$\beta' = \frac{\beta}{\sum_{j=1}^{W}(p_j^{(3)})^q + (1-q)\beta U_q^{(3)}} \tag{6-515}$$

对式6-514作变换 $T' = 1/(k\beta')$，使用方程式6-514，有：

$$T'(T) = T[Z_q^{(3)}(\beta(T))]^{1-q} + (1-q)U_q^{(3)}(\beta(T))/k \tag{6-516}$$

于是即刻可以验证：

$$p_i^{(3)}(\beta) = p_i^{(2)}(\beta'),\quad Z_q^{(3)'}(\beta) = Z_q^{(2)}(\beta') \tag{6-517}$$

从另一个角度讲，在重整化温度式6-516的标度下，内能的第二种选择限制和第三种选择限制所关联的平衡态的概率具有形式上的一致性。这就是为什么所有的定理不直接采用依赖热力学统计量而保持有效的温度，仅仅是使用系统的确定的有限任意温度。此外，所有在第二种选择限制形式下成功地使理论和实验结果相吻合的系统，对于第三种选择形式也是成功的。

由方程式 6-496，式 6-497 所给出的稳定概率分布，涉及到能量谱变换的不变性，当然地使得由式 6-516 给出的函数 $T'(T)$ 具有不变性。当 T 从 0 变化到无穷时，T' 从 $(1-q)U_q^{(3)}(T=0)/k$（当我们选择基态能级为零时，此表达式为零）变化到无穷。虽然不能成功地证明这一切具有一般性，但是已经验证了许多例子中的 $T'(T)$ 函数表现出关于 T 是单调增的，这正是我们所期望的。

基于这一点，可以构造可观测量的伴随概率 $\{p_i^{(q)}\}$，这个伴随概率定义为：

$$P_i^{(q)} = \frac{p_i^q}{\sum_{j=1}^{W} p_j^q} \tag{6-518}$$

上式显然具有归一化的特征：

$$\sum_{i=1}^{W} P_i^{(q)} = 1 \tag{6-519}$$

由此可以得到双重关系：

$$p_i = \frac{[P_i^{(q)}]^{1/q}}{\sum_{j=1}^{W} [P_j^{(q)}]^{1/q}} \tag{6-520}$$

以及

$$\sum_{i=1}^{W} p_i^q = \frac{1}{\{\sum_{i=1}^{W} [P_i^{(q)}]^{1/q}\}^q} \tag{6-521}$$

首先应该注意到，式 6-518、式 6-521 两个方程的形式具有类似于特殊关系的洛伦兹变换和逆变换。其次，我们注意到当以概率 $\{P_i^{(q)}\}$ 来表示一个可观测量 $O_q^{(3)}$ 时，$O_q^{(3)}$ 变成了通常的平均值。也就是：

$$O_q^{(3)} = \frac{\sum_{i=1}^{W} P_i^q O_i}{\sum_{j=1}^{W} p_q^q} = \sum_{i=1}^{W} P_q^{(3)} O_i \tag{6-522}$$

而通过伴随概率定义，我们可以将由方程式 6-470 出发，将广义商重新写为：

$$S_q = k\frac{1 - \{\sum_{i=1}^{W} (P_q^{(q)})^{1/q}\}^{-q}}{q-1} \tag{6-523}$$

关联到式 6-496 的平衡状态的伴随概率，也可以通过式 6-523 的广义商的极值和式 6-519的约束条件以及 $\sum_{i=1}^{W} P_q^{(q)}\varepsilon_i = U_q^{(3)} = U_q$ 得到。由这个过程得到了最后的概率分布的形式：

$$P_i^{(q)} = \frac{\{1-(1-q)\beta(\varepsilon_i - U_q)[\sum_{j=1}^{W}(P_j^{(q)})^{1/q}]^q\}^{q/(1-q)}}{\sum_{k=1}^{W}\{1-(1-q)\beta(\varepsilon_k - U_q)[\sum_{j=1}^{W}(P_j^{(q)})^{1/q}]^q\}^{q/(1-q)}} \tag{6-524}$$

使用前面的代换，上式所表示的概率可以简洁地写为：

$$P_i^{(q)} = \frac{[1-(1-q)\beta'\varepsilon_i]^{q/(1-q)}}{\sum_{k=1}^{W}[1-(1-q)\beta'\varepsilon_k]^{q/(1-q)}} \tag{6-525}$$

进一步的代换 $\beta' = q\beta'$，上式则变形为：

$$P_i^{(q)} = \frac{[1-(1/q-1)\beta''\varepsilon_i]^{1/(1/q-1)}}{\sum_{k=1}^{W}[1-(1/q-1)\beta''\varepsilon_k]^{1/(1/q-1)}} \tag{6-526}$$

将上式与式 6-483 进行比较，可以得到有趣的关系：

$$P_i^{(q)}(\beta) = p_i^{(1)}, (\beta^* \to \beta''; q \to 1/q) \tag{6-527}$$

对于第二、第三种选择限制的关联广义 q 量的内能，是与实际系统的过程相适应的；这两种内能提供了关于反常系统的较为满意的解。相对于第二种约束，第三种约束具有更值得注意的化简，那就是：所有的平衡态的热统计量取决于能量谱的零点的选择，关联到任意的可观测量 O 的归一化的 q 关联期望值 $\langle\langle O_i\rangle\rangle_q$ 满足 $\langle\langle 1\rangle\rangle_q = 1$ 。此外，如果作合理的假设，在第三种约束下，对于两个独立的 q 系统 A、B，相应总系统的概率满足关系 $p_{i,j}(A+B) = p_i(A)p_j(B)$ ，而总能量满足 $H(A+B) = H(A) + H(B)$ ，内能满足 $U_q^{(3)}(A+B) = U_q^{(3)}(A) + U_q^{(3)}(B)$ ，这与通常的热力学系统相一致。

虽然第三种限制选择在概念上要比第二种简洁，但是热的关联的形式计算却要比第一种困难得多，因为概率 $\{p_i\}$ 的方程是隐含的。如果人们对热关联不是十分感兴趣，则应该选择第二种约束。

6.9.3 q 关联的广义商与分数指数的方均位移

在前面两小节的讨论知道，对于不同的系统，根据不同的内能约束，由广义商的极值原理，得到该系统的分布函数（配分函数或密度分布）。对于给定的密度分布 $p(x)$，直接使用矩的定义，便可以算出反常扩散系统中的方均位移。

原则上，无论是第一、二、三种内能结构的限制，我们均可以将其密度函数写为 q 关联的广义的形式 $p^{(q)}(x)$ ，于是根据方均位移的定义，有：

$$\langle x^2\rangle_q = \int x^2 P^{(q)}(x)\mathrm{d}x \tag{6-528}$$

对于不同的 q 标度，上式将表现出不同的扩散行为。由于前面所给出的分布 $P^{(q)}(\varepsilon_i)$ 是在能量表象中的，在此，需要作表象变换，即将能量表象转换为坐标表象。实际上，从无规行走的动力学模型知道，在经典情形，布朗粒子的能量是有限的，对于给定的跳长，对应了相应的能量。因此空间的分布和能量的分布具有同样的形式。于是将给定的随能量分布的分布函数中的能量直接转换为坐标，即得到坐标表象中的分布。

7　蒙特卡罗数值模拟方法

物理实验的出现，标志着物理学的真正诞生。通过真实的物理实验，可以研究事物发展的本质，可以检验物理理论的正确与否。然而许多的物理过程的实现是十分困难的。随着计算机技术的发展，使得由理论给出的结论用数学虚拟的实验方法来检验成为可能，这就是所谓的蒙特卡罗数值模拟（Monte Carlo Simulaition）方法，也被称为统计实验方法（Statistical Test Method）、随机抽样技术（Random Sampling）、计算机模拟（Computer Random Simulation）。采用蒙特卡罗方法，可以将极为困难、危险、耗资巨大的实验由计算机来模拟，从而使困难的实验得以研究，降低了危险，减少了成本，同时给出了所建立理论的一些定性的结论。蒙特卡罗方法在早期的典型应用，是 1946 年由 Von Neumann 用计算机完成的有关原子弹研究的中子链式反应。该模拟的完成，极大地降低了原子弹研究的危险性，缩短了研究周期。

蒙特卡罗方法的另一个典型的应用是用蒲丰针方法来计算圆周率 π。蒲丰（Buffon）是法国著名的数学家，在 1977 年首先提出了用随机投针实验来求圆周率 π 的方法。该实验可以描述如下。在平面上画有间距为 a 的等距离平行直线，向平面随机一长为l（$l<a$）的针，设投针次数为 n，针与平行线相交的次数为 m。试求针与一平行线相交的概率。针与直线的空间位置关系可用图 7-1 所示。

图 7-1 为蒲丰针投针的空间位置关系，图中的 M 表示针的中点；x 表示当针投在平面上时，M 与最近一条直线的距离；φ 表示针与直线的夹角。因此有：

$$0 \leqslant x \leqslant \frac{a}{2},\quad 0 \leqslant \varphi \leqslant \pi \tag{7-1}$$

针与直线相交的数学描述是：x 与 φ 相互独立；针的中点与平行线的距离 x 均匀地分布于区间［0，$a/2$］内；φ 在区间［0，π］。同时，针与线相交的充要条件是：

$$x \leqslant \frac{l\sin\varphi}{2} \tag{7-2}$$

因此针与线相交的概率，也就是 M 点落入图 7-2 阴影区面积与整个矩形面积之比



图 7-1

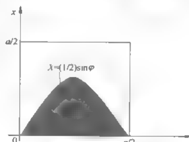


图 7-2

（与平行线相交的投针中点空间分布），亦即 φ 在区间 [0，π] 的概率 P。投掷在空间均匀分布的情况下，概率 P 为阴影区面积与矩形面积之比：

$$P = \frac{\int_0^{\pi} \frac{l\sin\varphi}{2} d\varphi}{\frac{a\pi}{2}} = \frac{2l}{a\pi} \tag{7-3}$$

由前面的概率计算公式，可以得到用投针实验计算 π 值的公式为：

$$\pi = \frac{2l}{a} \frac{n}{m} \tag{7-4}$$

因此，对于给定的针长和线间距，只要得出总投次数和相交次数，便可由上述公式计算出 π 值。历史上作的投针实验所得的 π 值见表 7-1：

表 7-1 圆周率 π 的实验值

实验值	年 份	投针次数	π 的估计值
Wolf	1850	5000	3.1596
Smith	1855	3204	3.1553
Fox	1894	1120	3.1419
Lazzearini	1901	3408	3.1415929

以上介绍的蒲丰随机投针实验可以认为是使用蒙特卡罗方法的一个雏形。对于一定的精度来说，由于实验次数要求很多，因此真正使用投针实验的方法来计算 π 的工作，只有使用计算机才能实现。

下面介绍基于 Matlab 的蒲丰针实验的蒙特卡罗方法（计算机模拟实验、数学实验）。从上面的讨论可以知道，实验的关键是得到随机投针中的与线相交的次数 m。由于针与线相交的充要条件是式 7-1，式 7-2，因此只要获得每次投针的参数，便可判断相交与否，从而累计出相交次数。如何用计算机通过数学的方法获得与实际投针一样效果的随机投针参数，这便成了计算机数学建模问题。

在投针过程中，考虑空间各向同性；则投针参量的空间概率分布均匀。也就是投针与线相交概率随空间参数 x 在区间 [0，$a/2$] 的概率分布是均匀，其概率分布函数为：

$$\rho_1(x) = \begin{cases} \frac{2}{a} & (0 \leqslant x \leqslant a) \\ 0 & \text{此外} \end{cases} \tag{7-5}$$

同样的，投针与线相交概率随空间参数 φ 在区间 [0，π] 的概率分布是均匀，其概率分布函数为：

$$\rho_2(\varphi) = \begin{cases} \frac{1}{\pi} & (0 \leqslant x \leqslant a) \\ 0 & \text{此外} \end{cases} \tag{7-6}$$

每次投针过程所产生的空间位置（x，φ），应该遵从概率分布函数式 7-5，式 7-6。因此模拟投针的过程实质上就是根据概率分布函数式 7-5，式 7-6 产生随机空间位置参量

(x, φ)的过程；此过程称为随机抽样过程。均匀概率的随机子样为：

$$\left.\begin{aligned} x &= a\xi_1 \\ \varphi &= \pi\xi_2 \end{aligned}\right\} \tag{7-7}$$

上式中的ξ_1，ξ_2是彼此独立的均匀分布的随机数。即只要产生了独立的均匀分布随机数，根据式7-7便产生了模拟的投针的空间分布。

由投针与线相交的充要条件式7-2和随机子样的产生式7-7，就可以估计投针与线相交的概率，从而由式7-4计算出圆周率π。对于第i次投针，如果用1表示相交，用0表示不相交，则有：

$$j(x_i, \varphi_i) = \begin{cases} 1 & (x_i \leqslant l\sin\varphi_i) \\ 0 & \text{此外} \end{cases} \tag{7-8}$$

对于n次投针实验，得到投针与线相交的概率为：

$$P = \frac{\sum_{i=1}^{n} j(x_i, \varphi_i)}{n} \tag{7-9}$$

对应的出圆周率π值为：

$$\pi \approx \frac{2l}{np} \tag{7-10}$$

基于上述的模拟投针的思想，可以用PC在Matlab系统中进行投针模拟。用Matlab建立的模拟投针程序为：

```
        a=45; l=36; n=50000;                  %赋初值;
        xs= []; fs= [];                       %设置存储空间为空矩阵;
for i=1:n                                     %设置投针次数
    w1=rand*a*0.5;                            %产生 [0, a/2] 内的均匀随机数;
    w2=rand*pi;                               %产生 [0, π] 内的均匀随机数;
    if 2*w1<=l*sin (w2)                       %判断投针与线是否相交;
    xs= [xs, w1];                             %相交则计数，并保存于存储空间;
    fs= [fs, w2];
end                                           %循环结束
    m=length (xs);                            %计算相交次数
    pai=2*l*n/ (a*m);                         %计算 π
    t=0:0.01:pi;                              %打印投针中心位置的随机点图;
    plot (t, l*sin (t) /2);
    hold on
    plot (fs, xs,'m');
    hold off;
        disp (pai);                           %显示计算出的出圆周率 π 值。
```

本模拟的初值采用了与Wolf实验条件相同的值，实验次数为$n=5000$时，计算出的结果为$\pi=3.1521$；$n=50000$时，计算出的结果为$\pi=3.1480$。所得的计算机模拟散点图

如图7-3，图7-4所示；图中的横轴表示 φ 在区间 [0，π] 的取值；纵轴表示 x 在区间 [0，$a/2$] 的取值，每一个点表示一次投针所产生的空间坐标。

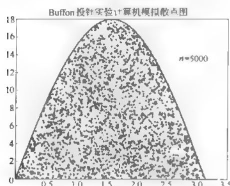


图 7-3

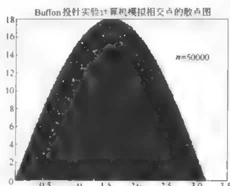


图 7-4

综上所述，蒙特卡罗的基本思想就是求平均。首先，确定一个随机变量，使该随机变量的数学期望等于所要求的值；然后人为地构造一个随机过程，使该过程中的某些参量恰是所求问题的解。

7.1 产生随机子样的基本方法

在蒙特卡罗方法中，根据分布函数产生随机子样是最重要，也是最基本的步骤。在这一节里，将介绍产生随机子样的基本理论和基本方法。

7.1.1 由已知分布产生随机子样

随机变量可以分为离散型随机变量和连续型随机变量两种。这两种变量分别构成了离散型分布函数和连续型分布函数。随机子样的产生（随机抽样）就是在所给定的分布函数限制条件下，由分布函数来构造或产生随机变量。所产生的随机变量应该是彼此独立的，最终由 [0，1] 区间分布的均匀随机数来表示。

随机抽样的最基本方法是直接抽样方法。采用直接抽样方法的条件是：对于给定的分布函数 $P(x)$，其反函数 $F(P)$ 存在、而且有界和收敛。

7.1.1.1 离散型分布的直接抽样

设离散型随机变量分布有 $\{x_1, x_2, \cdots, x_k\}$ 个点，每个点出现的概率为 $P(x_i)$。如果在任意的分布域都有：

$$F(x) = \sum_{x_i < x} P(x_i) \tag{7-11}$$

而且 $F(x)$ 的反函数 $X_F = x_n$ 存在，同时对于任意的随机数 $\xi \in [0,1]$ 有：

$$\sum_{i=1}^{n-1} P(x_i) < \xi \leq \sum_{i=1}^{n} P(x_i) \tag{7-12}$$

则

$$X_F = x_n \tag{7-13}$$

便是所产生的满足分布 $\{x_1, x_2, \cdots, x_N\}$ 的随机子样。

例如，最简单的随机变量是整数 n 的离散型二项式分布 $P(n) = P_n = C_N^n p^n (1-p)^{N-n}$，其中的参数 p 满足 $0 < p < 1$。若对于任意的 $\xi \in [0,1]$，有：

$$\sum_{i=1}^{n-1} P_i < \xi \leq \sum_{i=1}^{n} P_i \tag{7-14}$$

则直接抽样结果为：

$$X_F = x_n \tag{7-15}$$

又例如随机变量是整数的泊松分布 $P(n) = P_n = \frac{\lambda^n}{n!} e^{-\lambda}$，其中 $\lambda > 0$，n 是正整数。对于任意给定的 $\xi \in [0,1]$，若有下式成立：

$$\sum_{i=0}^{n-1} \frac{\lambda^i}{i!} < e^{\lambda} \xi \leq \sum_{i=0}^{n} \frac{\lambda^i}{i!} \tag{7-16}$$

则直接抽样结果为：

$$X_F = n \tag{7-17}$$

7.1.1.2 连续型分布的直接抽样

如果随机变量 x 是连续的，则其分布函数 $f(x)$ 也是连续函数。设 a 是随机变量的下限，对于任给区域 $[a, x]$，有分布函数 $F(x)$ 成立：

$$F(x) = \int_a^x f(x') \mathrm{d}x' \tag{7-18}$$

若分布函数 $F(x)$ 的反函数 $F^{-1}(X_F)$ 存在，则当对于任意的 $\xi \in (0,1)$ 有：

$$F(X_F) = \int_a^{X_F} f(x') \mathrm{d}x' = \xi \tag{7-19}$$

成立时，随机子样的抽样结果为：

$$X_F = F^{-1}(\xi) \tag{7-20}$$

以下介绍几个简单分布的直接抽样的实例。

对于随机变量连续变化的连续型 β- 分布：图 7-5 所示为 β-型分布函数曲线。

$$f(x) = \begin{cases} 2x & (0 \leq x \leq 1) \\ 0 & 此外 \end{cases} \tag{7-21}$$

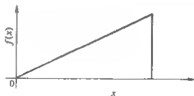


图 7-5

其相应的分布函数为：

$$F(X_F) = \int_0^{X_F} f(x') \mathrm{d}x' = \int_0^{X_F} 2x$$
$$= X_F^2 = \xi \tag{7-22}$$

显然其反函数存在，则直接抽样的结果为：

$$X_F = \sqrt{\xi} \quad (\xi \in (0,1)) \tag{7-23}$$

对于倒数分布：

$$f(x)=\begin{cases}\dfrac{1}{\ln a}\cdot\dfrac{1}{x} & (1\leqslant x\leqslant a)\\ 0 & \text{此外}\end{cases} \tag{7-24}$$

其分布函数为：

$$\int_1^{X_F}\frac{1}{x\cdot\ln a}\mathrm{d}x=\frac{\ln X_F}{\ln a}=\xi \tag{7-25}$$

显然其反函数存在，则直接抽样的结果为：

$$X_F=\mathrm{e}^{\xi\ln a}\quad(\xi\in(0,1)) \tag{7-26}$$

而对于指数分布：

$$f(x)=\lambda\mathrm{e}^{-\lambda x}\quad(x\geqslant 0) \tag{7-27}$$

其分布函数为：

$$F(X_F)=\int_0^{X_F}\lambda\mathrm{e}^{-\lambda x}\mathrm{d}x=1-\mathrm{e}^{-\lambda X_F}=\xi\quad(\xi\in(0,1)) \tag{7-28}$$

显然其反函数存在，其直接抽样的结果为：

$$X_F=-\frac{1}{\lambda}\ln(1-\xi)=-\frac{\ln\xi}{\lambda}\quad(\xi\in(0,1)) \tag{7-29}$$

再稍微复杂一些的分布函数是散射方位角余弦分布：

$$f(x)=\frac{1}{\pi\sqrt{1-x^2}}\quad(-1\leqslant x\leqslant 1) \tag{7-30}$$

其分布函数为：

$$F(x)=\int_{-1}^{X_F}\frac{1}{x\sqrt{1-x^2}}\mathrm{d}x=\frac{1}{2\pi}\arcsin(X_F)=\xi\quad\xi(0,1) \tag{7-31}$$

于是散射方位角余弦分布的子样产生为，对任意的 $\xi\in(0,1)$，分布函数的抽样结果为：

$$X_F=\sin(2\pi\xi)\text{ 或 }X_F=\cos(2\pi\xi) \tag{7-32}$$

7.1.2 筛选抽样方法

对于一些较为复杂的分布，由于不满足直接抽样的条件而出现了直接抽样的困难，因此不能采用直接的抽样方法。这些困难包括了分布函数无解析表达式（不存在 $F(x)$），或者存在 $F(x)$ 但是没有反函数；或者是反函数的计算量过大。

当不能采用直接抽样法时，筛选法是一种较为有效的方法。采用筛选方法的基本条件是分布函数为收敛或有界函数。筛选法的基本思想是在随机变量的分布域内产生随机子样对，根据分布函数的上界舍去不适宜的子样，保留恰当的子样。当然，筛选方法中的效率是一个较为突出的问题。以下介绍筛选方法的具体步骤。

考虑在［0，1］上的分布 $f(x)$，而且假设该分布有上界，即满足条件：

$$f(x)\leqslant M\quad(M\leqslant 1) \tag{7-33}$$

首先在区域［0，1］上产生均匀随机数对 ξ，ξ'。判断所产生的随机子样是否符合条

件，符合条件的则纳入所选子样，否则舍去：

$$M\xi' \leqslant f(\xi)\begin{cases}是 \to X_F = \xi \to \text{continue} \\ 否 \to \text{continue}\end{cases} \tag{7-34}$$

实质上筛选的过程是在随机变量域（$0 \leqslant x \leqslant 1, 0 \leqslant y \leqslant f(\xi)$）内产生相互独立的随机点列（$\xi_1, M\xi_2$）、（$\xi_3, M\xi_4$），…，（$\xi_{2N-1}, M\xi_{2N}$），抛弃在 $f(x)$ 之上的所有点，保留 $f(x)$ 之下的所有点。如图 7-6 所示。对所有抽取的点，肯定有不采用而被舍去的部分，这就存在着抽样效率的问题　所谓抽样效率是指在筛选过程中被采用的子样数与所产生总的子样数之比（图 7-6 中阴影部分面积与矩形面积之比）：

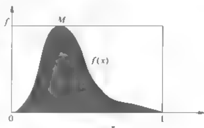


图 7-6

$$\eta = \frac{\int_0^1 f(x)\mathrm{d}x}{M \cdot 1} = \frac{1}{M} \tag{7-35}$$

注意，这里应用了分布函数的归一化条件 $\int_0^1 f(x)\mathrm{d}x = 1$ 。

由筛选方法演绎出来了所谓的乘分布筛选方法。设概率密度分布函数 $f(x)$ 可以分解为两个函数的乘积：

$$f(x) = H(x)f_1(x) \tag{7-36}$$

式中，$H(x)$ 是有上界的函数，$H(x) \leqslant M$，而 $f_1(x)$ 是任意的函数。如果可由函数 $f_1(x)$ 抽样出随机子样 X_{F1}，于是筛选过程可表述为：

$$M\xi \leqslant H(X_{F1})\begin{cases}是 \to X_F = X_{F1}, \to \text{continue} \\ 否 \to \text{continue}\end{cases} \tag{7-37}$$

这里的 $\xi \in (0,1)$ 是任意的随机数。以下通过几个实例来说明筛选抽样的具体应用。β 分布筛选抽样示意图如图 7-7 所示。

对于 β 分布：

$$f(x) = \begin{cases}2x & (0 \leqslant x \leqslant 1) \\ 0 & 此外\end{cases} \tag{7-38}$$

显然在所涉及的区域，$f(x)$ 有上界 $M = \max[f(x)] = 2$。在所涉及的区域内产生一对随机数（ξ_1, ξ_2）。由筛选方法的判断不等式 7-34，有：

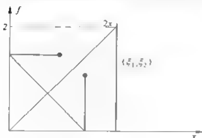


图 7-7

$$M\xi_2 = 2\xi_2 \leqslant f(\xi_1) = 2\xi_1 \tag{7-39}$$

此时的筛选过程则为：

$$\xi_2 \leqslant \xi_1\begin{cases}是 & X_F = \xi_1 \to \text{continue} \\ 否 & \to \quad \text{continue}\end{cases} \tag{7-40}$$

此时的抽样效率为 $\eta = 1/2$ 。

对于麦克斯韦分布：

$$f(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\beta^{3/2}e^{-2\beta x/3} \quad (0 \leqslant x) \tag{7-41}$$

此函数很显然可以视为两部分之乘积，分别取为：

$$f_1(x) = \frac{2\beta}{3}e^{-2\beta x/3} \tag{7-42}$$

$$H(x) = \frac{f(x)}{f_1(x)} = \frac{3\sqrt{x}}{\sqrt{\pi}}\sqrt{\beta}e^{-\beta x/3} \tag{7-43}$$

式 7-43 具有上界 M。通过求极值可以得到 $H(x)$ 的极大值 M。$H(x)$ 在分布域上的极点满足为：

$$H'(x) = \frac{3}{\sqrt{\pi}}\left\{\frac{\sqrt{\beta}}{2\sqrt{x}}e^{-\beta x/3} - \frac{\beta}{3}\sqrt{\beta x}e^{-\beta x/3}\right\} = 0 \tag{7-44}$$

于是求解上式的代数方程即得到 $H(x)$ 的极点值 M：

$$M = H\left(\frac{3}{2\beta}\right) = \frac{3}{\pi}\sqrt{\frac{3}{2}}e^{-1/2} \tag{7-45}$$

接着，根据 $f_1(x)$ 抽样 X_{F1} 。因为分布函数的反函数存在，这里可以采用直接抽样方法。$f_1(x)$ 的分布函数为：

$$F(x) = \int_0^{X_{F1}} f_1(x)\mathrm{d}x = \int_0^{X_{F1}} \frac{2\beta}{3}e^{\frac{2\beta x}{3}}\mathrm{d}x = -e^{\frac{2\beta X_{F1}}{3}} + 1 = \xi_1 \tag{7-46}$$

式中，$\xi_1 = (0,1)$ 。由上式即刻得到 $F(x)$ 的反函数为：

$$X_{F1} = F^{-1}(X_F) = -\frac{3}{2\beta}\ln\xi_1 \tag{7-47}$$

式 7-47 就是服从 $f_1(x)$ 的随机子样。

根据 $H(x)$ 的上界 M 和 $f_1(x)$ 的随机子样 X_{F1} ，使用乘分布筛选方法，最后得到遵从麦克斯韦分布的随机子样。在此考虑乘筛选分布的判断不等式 7-37，有：

$$M\xi_2 \leqslant H(X_{F1}) \tag{7-48}$$

将极值和 $H(x)$ 函数的形式带入，得到：

$$\sqrt{\frac{3}{2}}e^{-\frac{1}{2}}\xi_2 \leqslant \sqrt{\beta}\sqrt{X_{F1}}e^{-\frac{1}{3}\beta X_{F1}} \tag{7-49}$$

对上式进行简单的代数运算后，得到下列结果：

$$\xi_2^2 \leqslant -e\xi_1\ln\xi_1 \tag{7-50}$$

由于 $\xi_1 = (0,1)$ 和 $\xi_2 = (0,1)$ 都是小于 1 的随机数，而 e 和 $|\ln\xi_1|$ 均大于 1，因此不等式 7-50 恒成立，亦即不等式 7-49 恒成立。根据乘分布筛选方法的判据不等式 7-37，可知由式 7-46 所引入的 $\xi_1 = (0,1)$ ，既是服从分布函数 $f(x)$ 的随机子样。至此，则完成了对于麦克斯韦分布函数的一个随机子样的抽样过程。

7.1.3 变换抽样方法

对于一些复杂的分布函数，使用适当的变量代换，可以使抽样得以简化。对于随机变

量是 x 的分布函数$f_1(x)$，实施变量代换 $y=\varphi(x)$ 后，得到一个新的关于 y 的密度分布函数$f(y)$ 为：

$$f(y)\,|\,\mathrm{d}y\,| = f_1(x)\,|\,\mathrm{d}x\,| \tag{7-51}$$

于是有：

$$f(y) = f_1(x)\left|\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y}\right| = f_1(\psi(y))\left|\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}y}\right| \tag{7-52}$$

式中，$\psi(y) = \varphi^{-1}(y) = x$，即 $\psi(y)$ 是 $\varphi(x)$ 的反函数。

使用了变量代换后，对应的满足分布函数 $\psi(y)$ 的随机子样 Y_F 的产生，可以首先由 $f_1(x)$ 产生随机子样 X_{F1}，然后由变换 $Y_F = \varphi(X_{F1})$ 得到。

例如，对于标准的正态分布$f(x)$，可以通过变换抽样来获取随机子样。正态分布函数为：

$$f(x) = \frac{1}{2\pi}\mathrm{e}^{-\frac{x^2}{2}} \tag{7-53}$$

设有两个彼此独立均匀的随机变量 $\xi_1 = (0,1)$ 和 $\xi_2 = (0,1)$，将其实施如下变换：

$$\left.\begin{aligned} x_1 &= \sqrt{-2\ln\xi_1}\cos(2\pi\xi_2) \\ x_2 &= \sqrt{-2\ln\xi_1}\sin(2\pi\xi_2) \end{aligned}\right\} \tag{7-54}$$

上述变换的相应的反变换为：

$$\left.\begin{aligned} \xi_1 &= \mathrm{e}^{-(x_1^2+x_2^2)/2} \\ \xi_2 &= \frac{1}{2\pi}[\arctan(x_2/x_1) + c] \\ c &= \mathrm{const} \end{aligned}\right\} \tag{7-55}$$

于是可以得到关于变换后的新变量 (x_1,x_2) 的分布函数为：

$$f(x_1,x_2) = f[\psi_1(x_1,x_2),\psi_2(x_1,x_2)]\,|\,J\,| \tag{7-56}$$

上式中的 J 为雅可比行列式：

$$J = \begin{pmatrix} \dfrac{\partial\xi_1}{\partial x_1} & \dfrac{\partial\xi_1}{\partial\xi_2} \\ \dfrac{\partial\xi_2}{\partial x_1} & \dfrac{\partial\xi_2}{\partial x_2} \end{pmatrix} \tag{7-57}$$

上式的绝对值为：

$$|\,J\,| = \frac{1}{2\pi}\mathrm{e}^{-(x_1^2+x_2^2)/2} \tag{7-58}$$

于是得到的正态分布的随机数为：

$$f(x_1,x_2) = \frac{1}{2\pi}\mathrm{e}^{-(x_1^2+x_2^2)/2} = f(x_1)f(x_2) \tag{7-59}$$

7.1.4 近似抽样方法

在前面所涉及的几个随机子样产生的方法中，虽然可行，但是抽样效率很低，因而运

算量过大。这使得计算机的运算时间过长，这给数值计算带来了很不利的因素。采用这里介绍的近似抽样方法，可以在不失正确性的同时，大大节约了数值模拟的计算机占用时间。

近似抽样的基本思想是将分布函数 $f(x)$ 进行幂级数展开，取一级近似后，对其进行抽样，所得结果作为原函数的抽样结果。

近似抽样中的第一种方法是插值法（线性近似法）。设离散随机变量域中的分布函数 $f(x)$ 的一级近似为 $f_a(x)$；可将其看作为相邻近的点的线性组合：

$$\left.\begin{aligned} f_a(x) &= f_{i-1} + \frac{x - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}} \cdot (f_i - f_{i-1}) \\ x_{i-1} &< x \leqslant x_i \end{aligned}\right\} \tag{7-60}$$

上式中，$\{x_i\}$ 表示随机变量域中的任意点，$\{f_i\}$ 为对应的分布函数值。对于任意给定的 $\xi = (0,1)$，如果线性近似 $f_a(x)$ 的分布函数 $F_a(x) = \int_a^x f_a(x')\mathrm{d}x'$ 满足关系：

$$F_a(x_{i-1}) < \xi \leqslant F_a(x_i) \tag{7-61}$$

则线性近似的随机子样的抽样值为：

$$X_{F_a} = x_{i-1} + \frac{\xi - F_a(x_{i-1})}{F_a(x_i) - F_a(x_{i-1})}(x_i - x_{i-1}) \tag{7-62}$$

如果随机变量是连续的，但是直接抽样中的分布函数求解较为困难，那么可以对分布函数进行某一种近似，并将其代换随机子样 $X_f = F^{-1}(\xi)$，以简化抽样的计算。例如正态分布的分布函数为：

$$F(X_F) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_0^{X_F} \mathrm{e}^{-x^2/2}\mathrm{d}x = \xi \tag{7-63}$$

显然，该积分很难有解析的表示。现在对分布函数的反函数进行有理逼近。令 $t = \xi - 0.5, y = \sqrt{-2\ln t}$，则相应的随机子样为：

$$X_F = \mathrm{sign}(t)\left\{y - \frac{a_0 + a_1 y + a_2 y^2}{1 + b_1 y + b_2 y^2 + b_3 y^3}\right\} \tag{7-64}$$

式中，$\mathrm{sign}(t)$ 是符号函数，$t>0$ 时取正号，反之取负号。

7.2 用蒙特卡罗方法求解随机微分方程

我们把描述随机过程的朗之万方程、福克—普朗克方程统称为随机微分方程。用蒙特卡罗方法求解随机微分方程，是一个十分有效的途径。以下按照由简单到复杂的循序渐进的步骤，介绍几种用蒙特卡罗求解随机微分方程的具体方法。

7.2.1 求解朗之万方程

考虑在过阻尼情形（忽略惯性项的影响），驱动力中有白噪声的朗之万方程：

$$\left.\begin{aligned} \dot{x}(t) &= f(x) + \xi(t) \\ \langle \xi(t) \rangle &= 0 \\ \langle \xi(t)\xi(s) \rangle &= 2D\delta(t - s) \end{aligned}\right\} \tag{7-65}$$

方程中的 $\xi(t)$ 表示的仍然是白噪声，$f(x)$ 是外界对系统的作用，噪声强度满足涨落耗散定理。对方程式 7-65 中的第一个方程在时间间隔 $(t, t+\Delta t)$ 内求积分，有：

$$\int_t^{t+\Delta t} \dot{x}(s)\mathrm{d}s = \int_t^{t+\Delta t} f(x(s))\mathrm{d}s + \int_t^{t+\Delta t} \xi(s)\mathrm{d}s \tag{7-66}$$

如果所考虑的时间间隔 Δt 极小（当然应该比噪声的相关时间长许多），则瞬间的外作用可视为平均作用，则式 7-66 变形为：

$$x(t+\Delta t) - x(t) = f(x(t))\Delta t + \int_t^{t+\Delta t} \xi(t)\mathrm{d}t \tag{7-67}$$

如果令瞬时的涨落冲量表示为：

$$\Gamma(t) = \int_t^{t+\Delta t} \xi(s)\mathrm{d}s \tag{7-68}$$

$$\langle \Gamma(t) \rangle = 0 \tag{7-69}$$

注意，上式中的尖括号表示对系统的平均，则 Δt 内的平均涨落强度可以表示为：

$$\begin{aligned}\langle \Gamma^2(t) \rangle &= \int_t^{t+\Delta t}\int_t^{t+\Delta t} \langle \xi_1(s_1)\xi_1(s_2) \rangle \mathrm{d}s_1\mathrm{d}s_2 \\ &= 2D\int_t^{t+\Delta t}\int_t^{t+\Delta t} \delta(s_1 - s_2)\mathrm{d}s_1\mathrm{d}s_2 \\ &= 2D\int_t^{t+\Delta t} \mathrm{d}s_2 = 2D\Delta t\end{aligned} \tag{7-70}$$

由样本方差的运算，相应地得到涨落冲量的表示为：

$$\Gamma(t) = \sqrt{2D\Delta t}\omega_t \tag{7-71}$$

式中，ω_t 是标准高斯随机数。于是由系列均匀的时间间隔 Δt 及在其内所受到的涨落作用式 7-71 可以模拟出对应的布朗粒子的轨道 $x(t)$ 的数值表示，将其累加，即可得到对应的在一定时间范围内的单布朗粒子的运动轨道。这种求解方法称为欧拉（Eular）方法。当然这种方法有较大的误差。

如果把外界作用 $f(x)$ 进行泰勒展开，并取到线性项（一级项），于是方程式 7-66 变形为：

$$\begin{aligned}x(t+\Delta t) - x(t) &= \int_t^{t+\Delta t}\left[f(x(t)) + \frac{\partial f(x(t))}{\partial x}(x(s) - x(t))\right]\mathrm{d}s + \int_t^{t+\Delta t}\xi(s)\mathrm{d}s \\ &= f(x(t))\Delta t + \frac{\partial f(x(t))}{\partial x}\int_t^{t+\Delta t}[x(s) - x(t)]\mathrm{d}s + \Gamma_1(t)\end{aligned} \tag{7-72}$$

上式实际上表示了从 t 时刻起，到 $t+\Delta t$ 时刻的时间内单布朗粒子的运动轨道。在上式第二等式的积分因子中，方括号内的函数应该包含随机力的作用：

$$x(s) - x(t) = f(x(t))(s-t) + \int_t^s \xi(s')\mathrm{d}s' \tag{7-73}$$

于是描述单布朗粒子轨道的朗之万方程在时间间隔 Δt 内的解的形式为：

$$x(t+\Delta t) - x(t) = f(x(t))\Delta t + \frac{1}{2}\cdot\frac{\partial}{\partial x}f(x(t))\Delta t^2$$

$$+\frac{\partial}{\partial x}f(x(t))\int_t^{t+\Delta t}ds\int_t^s\xi(s')ds' + \Gamma_1(t) \tag{7-74}$$

$$\Gamma_1(t) = \sqrt{2D\Delta t}\omega_1 \tag{7-75}$$

式 7-75 中 ω_1 是随机样本出现的频率。定义式 7-74 中的双重积分为随机作用冲量 $\Gamma_2(t)$：

$$\Gamma_2(t) = \int_t^{t+\Delta t}ds\int_t^s\xi(s')ds \tag{7-76}$$

$$\langle\Gamma_2(t)\rangle = 0 \tag{7-77}$$

则相应的作用冲量的强度为：

$$\begin{aligned}\langle\Gamma_2^2\rangle &= \int_t^{t+\Delta t}ds_1\int_t^{t+\Delta t}ds_2\int_t^{s_1}\int_t^{s_2}\langle\xi(s_1')\xi(s_2')\rangle ds_1'ds_2' \\ &= 2D\int_t^{t+\Delta t}ds_1\int_t^{t+\Delta t}ds_2\int_t^{s_1}\int_t^{s_2}\delta(s_1'-s_2')ds_1'ds_2'\end{aligned} \tag{7-78}$$

至此，同样地给出了单布朗粒子在一定噪声分布下的运动轨道。

如果驱动布朗粒子的噪声是与空间有关的分布，也就是乘性噪声，所对应的过阻尼情形的朗之万方程可以写为：

$$\dot{x}(t) = f(x) + g(x)\xi(t) \tag{7-79}$$

对应的随机因子仍然满足涨落耗散定理：

$$\langle\xi(t)\rangle = 0,\quad \langle\xi(t)\xi(s)\rangle \approx 2D\delta(t-s) \tag{7-80}$$

在时间间隔 $[t, t+\Delta t]$ 内对式 7-79 关于时间求积分，得到：

$$\begin{aligned}\int_t^{t+\Delta t}\dot{x}(s)ds &= \int_t^{t+\Delta t}f(x(s))ds + \int_t^{t+\Delta t}g(x(s))\xi(s)s \\ &= \int_t^{t+\Delta t}\left[f(x(t)) + \frac{\partial f}{\partial x}(x(s) - x(t))\right]ds + \\ &\int_t^{t+\Delta t}\left[g(x(t)) + \frac{\partial f}{\partial x}(x(s) - x(t))\right]\xi(s)ds\end{aligned} \tag{7-81}$$

利用噪声驱动位移的关系：

$$x(s) - x(t) = f(x(t))(s-t) + g(x(t))\int_t^s\xi(s_1)ds_1 \tag{7-82}$$

得到布朗粒子的微分轨道为：

$$\begin{aligned}x(t+\Delta t) - x(t) &= f(x(t))\Delta t + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}f(x(t))\Delta t^2 + \\ &g(x(t))\frac{\partial f}{\partial x}\int_t^{t+\Delta t}ds\int_t^s\xi(s_1)ds_1 + g(x(t))\int_t^{t+\Delta t}\xi(s)ds + \\ &\frac{\partial g}{\partial x}\int_t^{t+\Delta t}[f(x(t))(s+t) + g(x(t))\int_t^s\xi(s_1)ds_1]\xi(s)ds \\ &= f(x(t))\Delta t + \frac{1}{2}\frac{\partial f}{\partial x}f(x(t))\Delta t^2 + g(x(t))\frac{\partial f}{\partial x}\Gamma_2(t) + g(x(t))\Gamma_1(t) +\end{aligned}$$

$$f\frac{\partial g}{\partial x}\int_t^{t+\Delta t}(s-t)\xi(s)\mathrm{d}s+g\frac{\partial g}{\partial x}\int_t^{t+\Delta t}\xi(s)\mathrm{d}s\int_t^s\xi(s_1)\mathrm{d}s_1 \tag{7-83}$$

上式中的最后两项可分别计算为：

$$(1)=f\frac{\partial g}{\partial x}\int_t^{t+\Delta t}(s-t)\xi(s)\mathrm{d}\Gamma_1(s)=f\frac{\partial g}{\partial x}[\Delta t\Gamma_1(t)+\Gamma_2(t)] \tag{7-84}$$

$$(2)=g\frac{\partial g}{\partial x}\int_t^{t+\Delta t}\xi(s)\mathrm{d}s_1\Gamma_1(s)=g\frac{\partial g}{\partial x}\int_t^{t+\Delta t}\Gamma_1(t)\mathrm{d}\Gamma_1(s)=0 \tag{7-85}$$

式 7-83 ~ 式 7-85 所描述的既是乘性噪声所驱动的单布朗粒子的运动轨道，当然是一维的情形。

对于 -般阻尼情形，必须考虑惯性项。此时的朗之万方程具有一般的形式：

$$\left.\begin{aligned}&m\ddot{x}+\eta\dot{x}+\frac{\partial U(x)}{\partial x}=\Gamma(t)\\&\langle\Gamma(t)\rangle=0,\quad\langle\Gamma(t)\Gamma(s)\rangle=\sqrt{2\eta k_bT}\delta(t-s)\end{aligned}\right\} \tag{7-86}$$

用力的形式表示势能的梯度，令

$$f(x)=-\frac{\partial U(x)}{\partial x},\quad v=\dot{x} \tag{7-87}$$

则朗之万方程可以写为降阶后的简洁形式：

$$\left.\begin{aligned}&\dot{x}=v\\&\dot{v}=-\frac{\eta}{m}v+\frac{1}{m}f(x)+\frac{1}{m}\Gamma(t)\end{aligned}\right\} \tag{7-88}$$

采用线性近似求解式 7-88。对式 7-88 的两个方程关于时间间隔求积分，在线性近似下，有：

$$\left.\begin{aligned}&x(t')-x(t)=v\cdot(t'-t)=v\cdot\Delta t\\&v(t')-v(t)=-\frac{\eta}{m}v\cdot(t'-t)+\frac{1}{m}f(x(t))\cdot(t'-t)+\frac{1}{m}\int_t^{t'}\Gamma(s)\mathrm{d}s\end{aligned}\right\} \tag{7-89}$$

于是相应 $[t,t+\Delta t]$ 内的单布朗粒子轨道（位移元）为：

$$\begin{aligned}x(t+\Delta t)-x(t)&=\int_t^{t+\Delta t}v(t')\mathrm{d}t'=\int_t^{t+\Delta t}[v(t)+v(t')-v(t)]\mathrm{d}t'\\&=v(t)t-\frac{\eta}{2m}v(\Delta t)^2+\frac{1}{2m}f\cdot(\Delta t)^2+\frac{1}{m}\int_t^{t+\Delta t}\mathrm{d}t'\int_t^{t'}\Gamma(s)\mathrm{d}s\end{aligned} \tag{7-90}$$

而相应的速度变化（相对于式 7-86 求积分）为：

$$\begin{aligned}v(t+\Delta t)-v(t)&=-\frac{\eta}{m}\int_t^{t+\Delta t}[v(t)+v(t')-v(t)]\mathrm{d}t'+\frac{1}{m}\int_t^{t+\Delta t}\Big[f(x(t))+\\&\qquad\frac{\partial f}{\partial x}(x(t')-x(t))\Big]\mathrm{d}t'+\frac{1}{m}\int_t^{t+\Delta t}\Gamma(t')\mathrm{d}t'\\&=-\frac{\eta}{m}v\cdot\Delta t-\frac{\eta}{m}\int_t^{t+\Delta t}(v(t')-v(t))\mathrm{d}t'+\frac{1}{m}f\cdot\Delta t+\end{aligned}$$

$$\frac{1}{2m}\frac{\partial f}{\partial x}v(\Delta t)^2+\frac{1}{m}\int_t^{t+\Delta t}\Gamma(t')\mathrm{d}t' \tag{7-91}$$

而速度差的积分则为：

$$\int_t^{t+\Delta t}(v(t')-v(t))\mathrm{d}t'=-\frac{\eta}{2m}v\cdot(\Delta t)^2+\frac{1}{2m}f(x(t))\cdot(\Delta t)^2+\frac{1}{m}\int_t^{t+\Delta t}\mathrm{d}t'\int_t^{t'}\Gamma(s)\mathrm{d}s \tag{7-92}$$

如果令：

$$\Gamma_1(t)=\int_t^{t+\Delta t}\Gamma(t')\mathrm{d}t',\quad \Gamma_2(t)=\int_t^{t+\Delta t}\mathrm{d}t'\int_t^{t'}\Gamma(s)\mathrm{d}s \tag{7-93}$$

于是得到一般阻尼情况的朗之万方程在小时间间隔 $[t,t+\Delta t]$ 内的轨道元和速度元为：

$$\begin{cases} x(t+\Delta t)=x(t)+\left(1-\dfrac{\eta}{2m}\Delta t\right)v\cdot\Delta t+\dfrac{1}{2m}f(x(t))(\Delta t)^2+\dfrac{1}{m}\Gamma_2(t) \\ v(t+\Delta t)=\left[1-\dfrac{\eta}{m}\Delta t+\dfrac{1}{2}\left(\dfrac{\eta}{m}\right)^2(\Delta t)^2+\dfrac{1}{2m}\dfrac{\partial f}{\partial x}(\Delta t)^2\right]v(t)+ \\ \qquad \dfrac{1}{m}\left[1-\dfrac{\eta}{2m}\Delta t\right]f(x(t))\cdot\Delta t+\dfrac{1}{m}\Gamma_1(t)-\dfrac{\eta}{m^2}\Gamma_2(t) \\ \Gamma_1(t)=\sqrt{2\eta k_bT\cdot\Delta t}\cdot\omega_1 \\ \Gamma_2(t)=\sqrt{2\eta k_bT\cdot\Delta t}\cdot\Delta t\cdot\left(\dfrac{\omega_1}{2}+\dfrac{\omega_2}{2\sqrt{3}}\right) \end{cases}$$

注意，这里所得到的是渐进形式的解。

7.2.2 求解福克—普朗克方程（FPE）

在前面第三章，我们介绍了福克—普朗克的解析求解方法。在那里，所得到的解只能是近似解。福克—普朗克方程（FPE）和朗之万方程（LE）从不同的层面描述了同一个问题——布朗粒子的运动。LE 描述的是单粒子的布朗运动，而 FPE 描述的是布朗粒子运动的系统行为。FPE 来自于 LE 的统计平均。因此，从根源来看，LE 和 FPE 具有等价性。在这里，基于 LE 的蒙特卡罗求解方法，得到 FPE 中的第一、第二阶矩，从而实现 LPE 的求解。

在过阻尼情形下的朗之万方程为：

$$\left.\begin{aligned} \dot{x}(t)&=a(x,t)+b(x,t)\xi(t) \\ \langle\xi(t)\rangle&=0 \\ \langle\xi(t)\xi(t')\rangle&=\delta(t-t') \end{aligned}\right\} \tag{7-94}$$

从此方程出发得到的等价的福克—普朗克方程为：

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}[D_{(1)}(x,t)P(x,t)]+\frac{\partial^2}{\partial x^2}[D_{(2)}(x,t)P(x,t)] \tag{7-95}$$

在 FPE 式 7-95 中，$D_{(1)}$ 是漂移系数，表示了外场作用的影响；$D_{(2)}$ 是扩散系数，表示

热浴涨落对布朗粒子作用。

福克—普朗克方程解表达式中，幂级数展开是一种基本形式。而求幂级数表达式的主要任务则是求克莱默斯—莫耶尔展开系数 $D^{(n)}(x,t)$ 。克莱默斯 –莫耶尔展开系数定义为长时近似下的位移方均的系统平均：

$$D^{(n)}(x,t) = \frac{1}{n!}\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\langle (x(t+\Delta t) - x(t))^2\rangle \quad (n = 1,2,3,\cdots) \tag{7-96}$$

从前面的 LE 的蒙特卡罗方法解的形式可知，克莱默斯—莫耶尔展开系数中的系统平均量就是 LE 的解。因此，从 LE 出发，可以求出式 7-96 中的系统平均量。对式 7-94 关于时间求平均，则有：

$$x(t+\Delta t) - x(t) = \int_t^{t+\Delta t} a(x(t'),t')\mathrm{d}t' + \int_t^{t+\Delta t} b(x(t'),t')\Gamma(t')\mathrm{d}t' \tag{7-97}$$

将系数 $a(x(t'),t')$ 和 $b(x(t'),t')$ 在 $x(t)$ 展开，有：

$$\left.\begin{aligned} a(x(t'),t') &= a(x(t),t') + \frac{\partial a}{\partial x}[x(t') - x(t)] + \cdots \\ b(x(t'),t') &= b(x(t),t') + \frac{\partial b}{\partial x}[x(t') - x(t)] + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{7-98}$$

将式 7-98 代入 LE 的形式式 7-97，得到：

$$\begin{aligned} x(t+\Delta t) - x(t) = &\int_t^{t+\Delta t} a(x(t),t')\mathrm{d}t' + \int_t^{t+\Delta t} a(x(t),t') + \\ &\frac{\partial a(x(t),t')}{\partial x}[x(t') - x(t)]\mathrm{d}t' + \cdots + \\ &\int_t^{t+\Delta t} b(x(t),t')\Gamma(t')\mathrm{d}t' + \int_t^{t+\Delta t} b(x(t),t') + \\ &\frac{\partial b(x(t),t')}{\partial x}[x(t') - x(t)]\Gamma(t')\mathrm{d}t' + \cdots \end{aligned} \tag{7-99}$$

在对 $x(t') - x(t)$ 进行一次迭代后得到：

$$x(t') - x(t) = \int_t^{t'} a(x(t),t'')\mathrm{d}t'' + \int_t^{t'} b(x(t),t'')\mathrm{d}t'' \tag{7-100}$$

于是最后有：

$$\begin{aligned} x(t+\Delta t) - x(t) = &\int_t^{t+\Delta t} a(x(t),t')\mathrm{d}t' + \int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial a(x(t),t')}{\partial x}\mathrm{d}t'\int_t^{t+\Delta t} a(x(t),t'')\mathrm{d}t'' + \\ &\int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial a(x(t),t')}{\partial x}\mathrm{d}t'\int_t^{t+\Delta t} b(x(t),t'')\Gamma(t'')\mathrm{d}t' + \\ &\int_t^{t+\Delta t} b(x(t),t')\Gamma(t')\mathrm{d}t' + \int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial b(x(t),t')}{\partial x}\Gamma(t')\mathrm{d}t'\int_t^{t'} a(x(t),t'')\mathrm{d}t'' + \\ &\int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial b(x(t),t')}{\partial x}\Gamma(t')\mathrm{d}t'\int_t^{t'} b(x(t),t'')\mathrm{d}t'' \end{aligned} \tag{7-101}$$

应该注意到，式 7-101 右端包含了奇数个因子 $\Gamma(t)$ 的项，其关于时间的平均为 0；

含有偶数个 $\Gamma(t)$ 因子的项中，除了 $\int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial b(x(t),t')}{\partial x}\Gamma(t')\mathrm{d}t'\int_t^{t'}b(x(t),t'')\mathrm{d}t''$ 外，其他项关于时间的平均至少是时间间隔的二级小量 $O(\Delta t)^2$，可以忽略。因此有：

$$\langle x(t+\Delta t)-x(t)\rangle=\int_t^{t+\Delta t}a(x(t),t')\mathrm{d}t'+\left\langle\int_t^{t+\Delta t}\frac{\partial b(x(t),t')}{\partial x}\Gamma(t')\mathrm{d}t'\times\int_t^{t'}b(x(t),t'')\mathrm{d}t''\right\rangle+O(\Delta t)^2 \tag{7-102}$$

对于上式的第二项，在随机积分的意义下，为零；而在 Stratonovich，则为：

$$\frac{1}{2}\frac{\partial b(x(t),t)}{\partial x}b(x(t),t)\Delta t \tag{7-103}$$

于是密度函数级数解的一阶矩在伊腾（$\hat{I}to$）意义的情形为：

$$D^{(1)}(x,t)=a(x,t) \tag{7-104}$$

而在 Stratonovich 意义下的一阶矩则为：

$$D^{(1)}=a(x,t)+\frac{1}{2}\frac{\partial b(x,t)}{\partial x}b(x,t) \tag{7-105}$$

由同样的分析过程，得到如下关系为：

$$\begin{aligned}\langle(x(t+\Delta t)-x(t))^2\rangle&=\left\langle\left(\int_t^{t+\Delta t}b(x(t),t')\Gamma(t')\mathrm{d}t'\right)^2\right\rangle+O(\Delta t)^2\\&=b^2(x(t),t)\cdot\Delta t+O(\Delta t^2)\end{aligned} \tag{7-106}$$

于是得到密度函数幂级数展式中的二阶矩为：

$$D^{(2)}(x,t)=\frac{1}{2!}\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\langle(x(t+\Delta t)-x(t))^2\rangle=\frac{b^2(x,t)}{2} \tag{7-107}$$

而大于二阶的矩则为零：

$$D^{(n)}(x,t)=\frac{1}{n!}\lim_{\Delta t\to 0}\frac{1}{\Delta t}\langle(x(t+\Delta t)-x(t))^n\rangle=0,\quad n\geqslant 0 \tag{7-108}$$

至此，我们用蒙特卡罗方法构造了福克—普朗克方程解的幂级数展式中的各阶矩。

7.2.3 随机的龙格—库塔算法

对于一阶的常微分方程，可将其写为：

$$\dot{x}=F(x) \tag{7-109}$$

采用龙格—库塔算法的解形似为：

$$x(t+\Delta t)=x(t)+\frac{1}{2}\Delta t[F_1+F_2] \tag{7-110}$$

式中的两个系数函数定义为：

$$\left.\begin{aligned}F_1&=F(x(t))\\F_2&=F(x(t)+\Delta tF_1)\\&=F(x(t))+F'(x(t))\cdot\Delta t\cdot F_1\end{aligned}\right\} \tag{7-111}$$

于是一阶常微分方程在小时间间隔 Δt 内的解的形式为

$$x(t+\Delta t)=x(t)+\frac{1}{2}\Delta t[2F(x(t))+F'(x(t)\cdot\Delta t\cdot F)]$$

$$=x(t)+F\Delta t+\frac{1}{2}(\Delta t)^2F(x(t))F'(x(t)) \tag{7-112}$$

注意，这是在二阶近似下的形式。

对于含有噪声的常微分方程，也就是朗之万方程，人们所熟悉的一阶的形式为：

$$\left.\begin{aligned}\dot{x}&=f(x)+\xi(t)\\ \langle\xi(t)\rangle&=0\\ \langle\xi(t)\xi(s)\rangle&=2D\delta(t-s)\end{aligned}\right\} \tag{7-113}$$

在龙格—库塔算法下，其解的形式为：

$$x(t+\Delta t)-x(t)=\int_t^{t+\Delta t}f(x(s))\mathrm{d}s+\int_t^{t+\Delta t}\xi(s)\mathrm{d}s$$

$$=\frac{1}{2}\Delta t\cdot[F_1+F_2]+\sqrt{2D\cdot\Delta t}\cdot\varphi_0 \tag{7-114}$$

上式中的系数定义为函数：

$$\left.\begin{aligned}F_1&=f(x(t)+\sqrt{2D\cdot\Delta t}\cdot\varphi_1)\\ F_2&=f(x(t)+\Delta t\cdot F_1+\sqrt{2D\cdot\Delta t}\cdot\varphi_2)\end{aligned}\right\} \tag{7-115}$$

式 7-115 中的 3 个系数 $\varphi_0,\varphi_1,\varphi_2$ 是三个彼此独立的标准高斯变量。

将关于 Δt 的项视为小量，系数函数在 $x(t)$ 点展开得到：

$$F_1=f(x(t))+f'(x(t))\sqrt{2D\cdot\Delta t}\cdot\varphi_1 \tag{7-116}$$

$$F_2(x(t))=f(x(t))+f'(x(t))[\Delta t\cdot F_1(x(t))+\sqrt{2D\cdot\Delta t}\cdot\varphi_2]$$

$$=f(x(t))+f'(x(t))\cdot[\Delta t\cdot f(x(t))+\Delta t\cdot f'(x(t))\cdot$$

$$\sqrt{2D\cdot\Delta t}\cdot\varphi_1]+f'(x(t))\sqrt{2D\Delta t}\cdot\varphi_2 \tag{7-117}$$

于是在 Δt 内的解的形式为：

$$x(t+\Delta t)=x(t)+\Delta t\cdot f(x(t))+\frac{1}{2}(\Delta t)^2f(x(t))f'(x(t))+R(t) \tag{7-118}$$

这里，$R(t)$ 定义为：

$$R(t)=\sqrt{2D\Delta t}\cdot\varphi_0+\frac{1}{2}\Delta t\sqrt{2D\Delta t}\cdot f'(x(t))(\varphi_1+\varphi_2)+$$

$$\frac{1}{2}(\Delta t)^2f'^2(x(t))\sqrt{2D\Delta t}\cdot\varphi_1 \tag{7-119}$$

由于独立随机数 $\varphi_0,\varphi_1,\varphi_2$ 的存在，式 7-119 所定义的函数具有以下性质：

$$\langle R(t)\rangle=0 \tag{7-120}$$

相应的二阶原点矩为：

$$\langle R^2(t)\rangle - 2D\Delta t\langle\varphi_0^2\rangle + 2D(\Delta t)^2 f'(x(t))\langle\varphi_0(\varphi_1+\varphi_2)\rangle + O((\Delta t)^2) \quad (7\text{-}121)$$

由于随机变量有下述关系：

$$\langle\varphi_0^2\rangle = 1,\quad \langle\varphi_0(\varphi_1+\varphi_2)\rangle = \frac{1}{2} \quad (7\text{-}122)$$

于是随机变量 $R(t)$ 的一、二阶矩为：

$$R(t) = \sqrt{2D\Delta t}\cdot\omega_1 + f'(x(t))\ \sqrt{2D\Delta t}\cdot\Delta t\left(\frac{\omega_2}{2}+\frac{\omega_2}{2\sqrt{3}}\right) \quad (7\text{-}123)$$

$$\langle R^2(t)\rangle = 2D\Delta t + D(\Delta t)^2 f'(x(t)) + O((\Delta t)^2) \quad (7\text{-}124)$$

至此，使用龙格—库塔算法，我们得到了小时间间隔 Δt 内过阻尼情形的朗之万方程的解的形式。由此，可累加平均而得到系统的轨道。

7.3 蒙特卡罗方法对主方程的模拟

在非平衡系统中，主方程描述了系统中的输运现象（各种存在的流）。因此模拟和研究主方程的各种特性具有极为重要的意义。

7.3.1 蒙特卡罗方法对主方程差分解的模拟

我们用矢量 $\boldsymbol{x}(t)$ 表示系统的某个状态；$P(\boldsymbol{x}(t),t)$ 是系统在 t 时刻处于状态 $\boldsymbol{x}(t)$ 的几率分布。则处于状态 $\boldsymbol{x}(t)$ 的系统参量 $A_i(\boldsymbol{x})$ 的系统平均为：

$$\langle A_i(\boldsymbol{x})\rangle = \int A(\boldsymbol{x})P(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\boldsymbol{x} \quad (7\text{-}125)$$

由 $P(\boldsymbol{x}(t),t)$ 的统计性质知，$P(\boldsymbol{x},t)\geqslant 0, \int P(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\boldsymbol{x} = 1$ 在所有的时间对于主方程均成立：

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial P(\boldsymbol{x},t)}{\partial t} &= \int_V W(\boldsymbol{x}'\to\boldsymbol{x},t)P(\boldsymbol{x}',t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}' - \int_V W(\boldsymbol{x}\to\boldsymbol{x}',t)P(\boldsymbol{x},t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \\ P(\boldsymbol{x},t)|_{t=0} &= S(\boldsymbol{x})\end{aligned}\right\} \quad (7\text{-}126)$$

式中，$W(\boldsymbol{x}'\to\boldsymbol{x},t)$ 是跃迁概率函数（从空间状态 $\boldsymbol{x}'$ 跃迁到空间状态 $\boldsymbol{x}$ 的概率），$S(\boldsymbol{x})$ 是系统的初始密度分布函数，具有归一性。为书写方便，令：

$$\int_V W(\boldsymbol{x}\to\boldsymbol{x}',t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}' = W_t(\boldsymbol{x},t) \quad (7\text{-}127)$$

上式表示在时刻 t 处于状态 $\boldsymbol{x}(t)$ 的系统，在单位时间内发生跃迁的总次数（跃迁速率）。于是主方程变形为：

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial P(\boldsymbol{x},t)}{\partial t} + W_t(\boldsymbol{x},t) &= \int_V W(\boldsymbol{x}'\to\boldsymbol{x},t)P(\boldsymbol{x}',t)\mathrm{d}\boldsymbol{x}' \\ P(\boldsymbol{x},t)|_{t=0} &= S(\boldsymbol{x})\end{aligned}\right\} \quad (7\text{-}128)$$

考虑最简单情形，如果跃迁几率函数 $W(\boldsymbol{x}'\to\boldsymbol{x},t)$ 是空间均匀的，即 $W(\boldsymbol{x}'\to\boldsymbol{x},t) =$

常数 c，则有如下关系成立：

$$\left.\begin{aligned} W_t(x,t) &= cV \\ P(x,t) &= S(x)e^{-cVt} + \frac{1}{V}(1 - e^{-cVt}) \end{aligned}\right\} \tag{7-129}$$

在长时近似下，系统趋于稳定，则有下述关系：

$$\lim_{t\to\infty} P(x,t) = \frac{1}{V} \tag{7-130}$$

即系统最终走向平衡，达到定态。

如果在某时刻 t_d 以后，概率随时间的变化为零：

$$\left.\frac{\partial}{\partial t}P(x,t)\right|_{t\geq t_d} = 0 \tag{7-131}$$

于是主方程变为：

$$W_t(x,t)P(x,t) = \int_V W(x' \to x,t)P(x,t)\mathrm{d}x' \tag{7-132}$$

特别的，从某个时刻起，系统细致平衡成立，即：

$$W(x' \to x,t)P(x,t) = W(x \to x',t)P(x',t)$$

从主方程可知，有：

$$\left.\frac{\partial}{\partial t}P(x,t)\right|_{t\geq t_d} = 0 \tag{7-133}$$

亦即：

$$P(x,t) = P(x) \tag{7-134}$$

于是系统处于稳定态。

对小时间间隔，可以把主方程的几率密度的时间导数写为差分形式：

$$\frac{P(x,t+\Delta t) - P(x,t)}{\Delta t} + W_t(x,t)P(x,t) = \int_V W(x' \to x,t)P(x',t)\mathrm{d}x' \tag{7-135}$$

在系统稳定后，上述方程则变形为：

$$P(x,t+\Delta t) = [1 - \Delta t W_t(x,t)]P(x,t) + \Delta t\int_V W(x' \to x,t)P(x',t)\mathrm{d}x' \tag{7-136}$$

当跃迁速率为常数时，即 $W_t(x,t) = W_0 = C$ 时，取 $\Delta t = 1/W_0$ 为系统每发生一次跃迁所需要的时间，则稳定后的主方程为：

$$P(x \cdot t + \Delta t) = \int_V W^*(x' \to x,t)P(x',t)\mathrm{d}x' \tag{7-137}$$

上式中的平均跃迁密度定义为：

$$W^*(x' \to x,t) = \frac{1}{W_0}W(x' \to x,t) \geq 0 \tag{7-138}$$

$$\int_V W^*(x' \to x,t)\mathrm{d}x = 1 \tag{7-139}$$

对于 n 次跃迁的描述，只要取 $t = n \cdot t$，并令 $P(x,t) = P(x,n\Delta t) - P_n(x), n = 0, 1,2,\cdots$。于是有：

$$\left.\begin{aligned} P_{n+1}(x) &= \int_V W^*(x' \to x, t_n) P_n(x') \mathrm{d}x' \\ P_0(x) &= S(x) \end{aligned}\right\} \tag{7-140}$$

如此一来，任意时刻 t 的密度分布的随机子样可以由以下过程产生：

(1) 初始状态 x_0 由初始分布 $S(x_0)$ 产生；

(2) 任意状态 x_n 给定后，x_{n+1} 由 $W^*(x' \to x, t)$ 抽样产生。

这里由 $\{P_n(x_n)\}_n$ 顺序抽样产生 $\{x_n\}_n$ 的过程，可以采用 Metropolis 方法。在 Metropolis 方法中的每 -次抽样，是某个满足主方程的系统在 Δt 时间内，由一个状态到另 -个状态的一次跃迁。跃迁函数等价于马尔可夫转移概率函数。

如果跃迁速率仅显含时间，于空间变量无关 $W_t(x,t) = W_0(t)$，则产生一次跃迁所用的时间 $\Delta t = 1/W_0(t)$ 与时间有关：

$$t_n = t_{n-1} + \Delta t = \sum_{i=1}^{n} \Delta t_i = \frac{1}{W_0(t_{i-1})}, \quad \Delta t_i = \frac{1}{W_0(t_{i-1})} \tag{7-141}$$

如果跃迁速率与空间 x、时间 t 均有关，不妨设跃迁速率为有界函数 $W_{\max} = \max(W_t(x,t))$。于是主方程可以写为：

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}P(x,t) + W_{\max}P(x,t) &= \int_V \hat{W}(x' \to x, t) P(x',t) \mathrm{d}x' \\ P(x,t)|_{t=0} &= S(x) \end{aligned}\right\} \tag{7-142}$$

这里的假想跃迁函数定义为：

$$\hat{W}(x' \to x, t) = W(x' \to x, t) + [W_{\max} - W_t(x',t)\delta(x - x')] \tag{7-143}$$

显然，假想跃迁函数具有特征：

$$\int_V \hat{W}(x' \to x, t) \mathrm{d}x = W_{\max} = \text{const}, \quad x' \in V \tag{7-144}$$

利用 $\hat{W}(x' \to x, t)$，与跃迁函数为常数时的情况相类似，取 $\Delta t = 1/W_{\max}$，则有主方程的形式：

$$\left.\begin{aligned} P_n(x) &= \int_V \hat{W}^*(x' - x, t_n) P_n(x') \mathrm{d}x' \\ n &= 0,1,2,3,\cdots \\ P_0(x) &= S(x) \end{aligned}\right\} \tag{7-145}$$

上式中的跃迁函数定义为：

$$\hat{W}^*(x' \to x, t) = \frac{W(x' \to x, t)}{W_{\max}} + \frac{W_{\max} - W_t(x',t)}{W_{\max}} \delta(x - x') \tag{7-146}$$

该函数具有性质：

$$\int_V \hat{W}^*(x' \to x,t)\mathrm{d}x = 1 \tag{7-147}$$

因此可以用与常跃迁速率情形一样的方法求解。不同之处在于以下两点：

（1）对于概率 $W_t(x',t)/W_{max}$，由跃迁函数 $W^*(x' \to x,t)$ 抽样状态量 x；

（2）对于概率 $1-(W_t(x',t)/W_{max})$，则所取随机子样为 $x = x'$。

7.3.2 蒙特卡罗对主方程的直接模拟

主方程的一般形式为：

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial P(x,t)}{\partial t} + W_t(x,t)P(x,t) &= \int_V W(x' \to x,t)P(x',t)\mathrm{d}x' = Q(x,t) \\ P(x,t)\big|_{t=0} &= S(x) \end{aligned}\right\} \tag{7-148}$$

该方程的形式解为：

$$P(x,t) = \int_0^t Q(x,t)\mathrm{e}^{-\int_{t'}^{t} W_t(x,t_1)\mathrm{d}t_1}\mathrm{d}t' + S(x)\mathrm{e}^{-\int_0^t W_t(x,t_1)\mathrm{d}t_1} \tag{7-149}$$

引入函数：

$$\eta(s) = \begin{cases} 1, s \geqslant 0 \\ 0, s \leqslant 0 \end{cases} \tag{7-150}$$

于是相应的主方程的形式解为：

$$P(x,t) = \int_0^\infty [Q(x,t') + \delta(t')S(x)]\mathrm{e}^{-\int_{t'}^{t} W_t(x,t_1)\mathrm{d}t_1} \cdot \eta(t-t')\mathrm{d}t' \tag{7-151}$$

带入函数：

$$\begin{aligned} Q(x,t) &= \int_V W(x' \to x,t)P(x',t)\mathrm{d}x' \\ &= \int_V \left\{ \int_0^\infty [Q(x',t') + \delta(t')S(x')]\mathrm{e}^{-\int_{t'}^{t} W_t(x',t_1)\mathrm{d}t_1}\eta(t-t')W(x' \to x,t)\mathrm{d}t' \right\}\mathrm{d}x' \end{aligned} \tag{7-152}$$

作函数代换，令：

$$\bar{Q}(x,t) = Q(x,t) + S(x)\delta(t) \tag{7-153}$$

最后得到主方程的积分形式：

$$\left.\begin{aligned} Q(x,t) &= \int_V \left\{ \int_0^\infty Q(x',t')\mathrm{e}^{-\int_{t'}^{t} W_t(x',t_1)\mathrm{d}t_1}\eta(t-t')W(x' \to x,t)\mathrm{d}t' \right\}\mathrm{d}x' \\ P(x,t) &= \int_0^\infty \bar{Q}(x,t)\mathrm{e}^{-\int_{t'}^{t} W_t(x,t_1)\mathrm{d}t_1}\eta(t-t')\mathrm{d}t' \end{aligned}\right\} \tag{7-154}$$

根据上述的积分形式，可以将直接模拟的过程分为两个步骤：首先根据初始的分布 $S(x)$ 抽样出初始状态 x_0。以后的各个状态均由该初始状态经马尔可夫过程演化而来，即中间的任意第 $n+1$ 个状态是由第 n 个状态演化而来。因此，当状态 (x_n, t_n) 确定后，下一个状态 (x_{n+1}, t_{n+1}) 将由下列分布抽样确定：

$$
.W_t(x_n, t_{n+1}) e^{\int_{t_n}^{t_{n+1}} W_t(x_n, t_s) dt_s} \eta(t_{n+1} - t_n) \frac{W(x_n \to x_{n+1}, t_{n+1})}{W_t(x_n, t_{n+1})} \tag{7-155}
$$

也就是说，时间 t_{n+1} 由 $\int_{t_n}^{t_{n+1}} W_t(x_n, t_s) dt_s = -\ln\xi$ 所确定，这里的 ξ 满足下述关系：

$$
\xi = e^{-\int_{t_n}^{t_{n+1}} W_t(x_n, t_s) dt_s} \tag{7-156}
$$

而空间参量 x_{n+1} 则由下式确定：

$$
\frac{W(x_n \to x_{n+1}, t_{n+1})}{W_t(x_n, t_{n+1})}
$$

则时间相关的平均量为：

$$
\langle A_t(x) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} \sum_{n=0}^{\infty} A(x_n^{(i)}) e^{-\int_{t_n^{(i)}}^{t} W_t(x_n^{(i)}, t_s) dt_s} \cdot \eta(t - t_n^{(i)}) \tag{7-157}
$$

至此，我们可以模拟得出由主方程所描述系统的某个物理参量的平均值。

8 分子布朗马达

分子布朗马达简称为分子马达，其主要的内在含义是远离平衡态的空间周期系统中的定向输运，强调定向输运，也涉及到扩散输运。对于分子马达的研究动机，是起源于人们企图从无规的随机涨落之中获取有用的功，以及对一些复杂系统的运行机制（微观生物结构、化学动力学）的合理解释。

要构成分子马达，除了要求热平衡被破坏以外，还必须本质地要求存在有反对称破缺的空间周期性结构中的定向输运。要达到此目的（构成布朗马达或单一、复合的棘轮系统），通常有三种方法。第一种方法是反对称空间的周期性系统，此系统中可以不存在非平衡扰动而典型地包含了一些种类的周期的和反对称的棘轮势。第二种方法是非平衡扰动，要求这种非平衡扰动是无偏的，相应地体现出了反对称空间的动力学。第三种方法是产生于耦合系统的效应，存在于完全对称的非平衡系统，也即是自发对称破缺的形式。显然，热平衡的被破坏和空间的反对称这两个条件对于产生通常的所谓棘轮效应（表现出空间周期系统中的定向输运）是充分的。

分子马达的具体模型主要针对小标度系统，此中的热力学噪声为主要因素，在真实系统的热环境中，热力学噪声具有结构。对于输运，不可避免地要考虑具有耗散影响的系统动力学。除了瞬时现象之外，与单一热源相接触的空间周期系统必须服从热力学第二定律。附加的确定性的或随机性的扰动将驱使系统离开平衡态；对于驱动，在此仅仅限制考虑简化的随机过程原形或周期性的驱动。在分子布朗马达中，所考虑的扰动是无偏的，也既是扰动关于时间的、空间的、系统的平均均为零。从物理的角度看，扰动可以是外加的（通过试验手段），也可以是内部结构的（例如在不同温度的第二热浴或非热浴效应）。

在此，主要考虑两类经典的棘轮系统，这些经典的棘轮系统具有以下总体的特征：第一类系统称为脉动（跳动）棘轮。这一类棘轮的周期性或非平衡扰动产生于随时间而变的势的性状，而与势的空间周期无关。第二类系统称为倾斜棘轮。在这一类棘轮中，非平衡扰动的作用犹如附加的驱动力，在平均角度上具有无偏性。总体来说，这两类棘轮的复合形式也是允许的，但是复合后所表现出来的却是差异很大的特征。在目前所有棘轮系统中的平衡和反对称破缺的描述仍然是数值模拟的，在很多实例中预言的定向输运远离了观测值，但还没有涉及到其量子效应。在一些特殊情形，除了具有零流发生以外，并没有真实的流产生，这一类特殊环境往往由一些参数的精细结构产生。在某些特殊环境中，随着参数的变化，定向输运流的符号（方向）相应发生变化，我们称之为流的反转。而另一类零流信号的特征则是要追溯到对称性的原因而非参数的精细结构。

对于布朗马达研究是交叉学科的产物，其发展和演化，原由于许多线索。一些相同的基本的原则揭示于不同的领域。因此，许多文献中关于分子马达的研究的历史说法不一。在此以时间为线索，简要叙述分子马达研究的历史回顾。

虽然一些棘轮效应的轮廓早已隐含于 Archimedes、Seebeck、Maxwell、Curie 等人的工

作之中，但是斯莫洛克沃斯基（Smoluchowski）在 1912 年的思想实验所得出的极为惊奇的结论（在与单一热浴相接触的空间反对称系统不存在定向输运）也许可以考虑为第一个可获取的主要贡献。1950 年 Brillouins 提出的悖论也许可以作为斯莫洛克沃斯基（Smoluchowski）的违背直觉的观点的一种变化。接下来的主要发展步骤是著名的 Feynman 简述，关键点是他将前面的单一热源扩展为不同温度的两个热浴。在此，Feynman 预言了当第二热浴加入后，棘轮效应就会自动显露出来，使得 Brillouins 类型与 Seebeck 效应相对应。Seebeck 效应是 Seebeck 在 1822 发现的，当然没有涉及到微观棘轮势的观点。可以说，分子马达的奠基人应该是 Brillouins 和 Feynman。

近年来，随着物理学与生物学、化学等学科交叉的不断深入，不断揭示了细胞内输运、蛋白质折叠过程、DNA 结构序中的粒子、分子泵的微观机制，使得分子马达的研究成为了引人注目的热点，形成了分子马达发展的另一个线索。在此领域，分子马达概念的形成可以分为几个部分。首先是 A. Huxley 在 1957 年关于肌肉收缩的奠基工作，这一方面的研究被几代人一直持续到了 20 世纪 90 年代。关于分子泵，其突破点在于对预先知道的具有棘轮效应的由（Tsong 等人在 1986 年发现的）实验事实的理论解释：极为重要的反对称导致了整流、热力学涨落；根据居里（Curie）原则，在许多已知的细胞输运过程中，酶的非平衡耦合影响到了力流。以上的这些研究，第一次引入了服从于近平衡区域的线性响应的量子微观模型。

在物理研究方面，表现在磁场中的电压整流形式的棘轮效应（无偏流）已经由实验所观测到，而理论解释则在 20 世纪 60 年代末给出。更进一步的定向输运，用在对称性被破坏的空间周期性结构中、无偏的时间周期性驱动力而引入，这些已成为 20 世纪 70 年代中期数以百计的实验、理论文献的主题。这个范围的主要研究突破点在所谓的光电效应和光反射相效应。这两个效应的实验突破点在 20 世纪 70 年代中期出现，而理论框架则在以后的几年中相继提出。

用双重迭加的正弦量输入（频率为倍频关系）于空间周期的对称系统（所谓的反对称机械棘轮），可导致直流输出。这种现象已经在 20 世纪 70 年代末期在实验上被证实，并同时得到相应的理论分析。最简单的脉动棘轮（开关棘轮）效应已在 20 世纪 80 年代末期由理论预言。20 世纪 90 年代中、后期，重新构造出了崭新的独立的开关棘轮和倾斜棘轮。

综上所述，可以得出这样的结论：目前的分子马达（布朗马达、棘轮势）的研究对象是空间周期性破缺的、具有系统耦合的、具有非平衡涨落的系统。研究的方法因此必然是相应的统计动力学方法、相变理论等。应用领域涉及到生物、化学等。

8.1 分子马达的基本概念和现象

8.1.1 斯莫洛克沃斯基棘轮—费曼棘轮

8.1.1.1 基本概念

如果我们能够随心所欲地将微观运动的粒子的能量提取出来用在其他方面，这将使得人类社会的生活环境和活动空间极大的改善和扩展。在现实生活中，我们可以通过各种途径将随机的运动涨落转换为有用的功，例如机械自动手表，各类风车等。而关于微观粒子

的情形，早在1912年斯莫洛克沃斯基(Smoluchowski)就提出了一个理想实验，以图将微观的涨落转换为有用的功。关于这一点，费曼在其著名的物理学讲义(I)中就作了详细的说明和扩展。

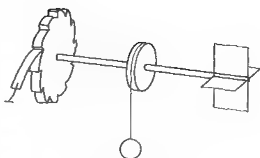


图 8-1

斯莫洛克沃斯基和费曼所提出的理想实验可以用棘轮模型描述，斯莫洛克沃斯基—费曼棘轮示意图如图8-1所示。棘轮被轴对称地固定在轴上的端点，轴的中央轴对称地固定一边缘绕绳圆盘，绳的一个端点固定于圆盘，另一端点悬挂负荷（这里用负荷小球表示），在轴的另一端轴对称地固定翼轮。

斯莫洛克沃斯基棘轮的工作原理可以叙述如下：将整个斯莫洛克沃斯基棘轮装置浸放于热平衡的气体之中，并让其可以自由地绕其中的轴转动。这样一来，气体中的运动的分子对于翼轮叶片将产生随机碰撞，由于随机碰撞的涨落和棘轮对于涨落的选择性记忆（这种选择性记忆可以理解为：由于棘轮边缘的棘齿的空间对称性的破缺，使得棘轮只允许具有某一特定方向的涨落角动量驱动棘轮系统转动，这一方向为棘轮轴向的两个方向之一），将使得整个棘轮系统绕轴定向转动起来。这种定向转动，将使得绳上所挂的负荷小球逐次地地被提升起来。如此一来，整个斯莫洛克沃斯基棘轮系统就将热平衡态系统中的气体分子的无规运动转换为宏观的有用得功（负荷小球的势能）。因此斯莫洛克沃斯基棘轮实际上起到了旋转布朗马达的作用。此种旋转布朗马达由于要求极其精巧、细微才能够工作，因此在实际实验条件下难以实现，只能是符合逻辑推理的理想实验。我们应该充分认识到将这种理想实验付诸于实际的重要意义。

然而让大多数人接受的热力学理论却提出了对此否定的结论：虽然我们建立起了空间的反对称性，但是没有一种优势的运动方向能够被产生，也就是说不可能在目前的空间对称性被破坏的条件下形成棘轮的这种特殊方向的转动。因为在目前的热平衡系统中，斯莫洛克沃斯基棘轮表现出了第二种永动机的功能，即从单一热源获取能量对外做功而不对外界产生影响，这就违背了普遍接受的热力学第二定律。问题的症结在于我们所假设的翼轮的工作，类似于麦克斯韦妖。由于气体分子的涨落碰撞发生于小尺度，因此翼爪就必须做得足够的小和柔软，以使得棘爪能够分辨一个确定的涨落，从而在一个涨落确定方向发生转动。正如斯莫洛克沃斯基所指出的那样，这样小尺度的棘爪自身（尺度大小和空间形状位置）也要面临不可忽略的热力学涨落。棘爪的涨落周期或许要比分子碰撞的涨落周期来得长，以至于当棘爪由于涨落而抬起时，棘齿能够在其下发生自由转动，此时的转动在两个方向的平均是相同的，因此宏观时间间隔内，不可能发生棘轮的定向转动。在整个热力学平衡状态下（棘轮和翼轮周围的气体均处于相同的温度），微观细节的定量分析结论始终满足细致平衡，这正是第二类永动机的特征。

上述平衡态下的棘轮系统，冠名为斯莫洛克沃斯基棘轮。而费曼进一步地将平衡态下的棘轮系统所扩展成的非平衡态下的棘轮系统（棘轮和翼轮分别处于不同温度的气体之

中），称为费曼棘轮。图 8-2 所示为处于非平衡状态下的具有两不同温度热浴之中的费曼棘轮示意图。

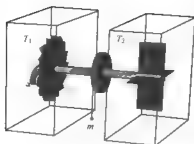


图 8-2

斯莫洛克沃斯基和费曼棘轮系统在分子尺度下已经被 Kelly 在 1997 年用实验所实现。Kelly 他们将三角形的螺丝连接到同一分子的所有成分，形成的三角桨轮类似于环形的棘轮或翼轮。形成的环形棘轮和翼轮之间用单一的化学键连接，这样就形成了旋转的单一自由度。利用核磁共振技术（NMR），所预言的热平衡系统中的无优先方向的旋转已被实验所证实。

8.1.1.2 简化的随机模型-随机动力学的简单回顾

根据热力学第二定律，一方面我们对斯莫洛克沃斯基、费曼棘轮进行了讨论，并对费曼、斯莫洛克沃斯基棘轮的环境作了阐明。另一方面可以看出斯莫洛克沃斯基和费曼的意图，是要将我们的注意力引导到对这个定律特别的内容和含意的发现，寻求出发展方向的更多细节。在此，首先从简单系统开始，构造棘轮并对其进行定量分析。考虑最为简单的一维空间的布朗粒子的运动，根据前面的讨论知道，它服从于朗之万方程：

$$m\ddot{x}(t) + \frac{\partial V(x(t))}{\partial x} = -\gamma\dot{x}(t) + \xi(t) \tag{8-1}$$

式中，m 是布朗粒子的质量；γ 是黏滞系数；$\xi(t)$ 是随机力；$V(x(t))$ 是周期势，其周期为 L，所以：

$$V(x + L) = V(x) \tag{8-2}$$

由于 $V(x(t))$ 要求对称性破缺，这里使用一种简单的典型势：

$$V(x) = V_0[\sin(2\pi x/L) + 0.25\sin(4\pi x/L)] \tag{8-3}$$

$V(x(t))$ 的函数图像如图 8-3 所示，其为式 8-3 所表示的反对称周期势的函数图像。（无量纲单位）。

朗之万方程式 8-1 的左边表示布朗粒子的确定性的守恒量，右边表示环境热浴的影响。在整个系统中，存在能量耗散，由黏滞阻尼和热力学噪声共同构成，满足涨落耗散定理。也就是说，影响耗散的两个因素是彼此关联的，同起于相同的结构，称为大量环境自由度与粒子坐标的相互作用。假设环境是温度为 T 的平衡热浴，其对系统的影响，根据涨落耗散定理，完全由噪声和阻尼表示，而不涉及到环境的微观细节。假设噪声是高斯白噪声，即：

$$\langle \xi(t) \rangle = 0 \tag{8-4}$$

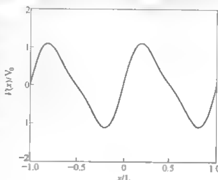


图 8-3

涨落耗散关系为：

$$\langle \xi(t)\xi(s)\rangle = 2\gamma k_B T\delta(t-s) \tag{8-5}$$

式中，k_B 仍然表示玻耳兹曼常数，方程右端对应噪声强度或噪声密度。注意到，仅当粒子的性质具备了噪声特征，摩擦系数 γ 将对应环境对布朗粒子的耦合强度。

对于人们关注的典型的小系统，涨落扮演了极为重要的角色。在过阻尼情形，与前面的朗之万方程的求解情况相当，在长时近似下，惯性项被忽略，于是，描述最小的斯莫洛克沃斯基—费曼棘轮的朗之万方程可以写为：

$$\gamma\dot{x}(t) = -\frac{\partial V(x(t))}{\partial x} + \xi(t) \tag{8-6}$$

对于高斯白噪声，其与时间没有关联，则朗之万随机力在整个过程中可以用高斯随机数子样表示（即任意时刻的随机力取值均为高斯随机数）。注意，这里的随机力的高斯子样特征和无限大的二阶矩 $\langle\xi^2(t)\rangle$ 完全是数学化的思想。在物理实际中，关联时间的平均是有限的，与其他所有的与时间相联系的标量相比则是可忽略的小量。采用朗之万方程的数值求解方法。考虑小时间间隔 Δt 的离散时间变化，则过阻尼的随机动力学方程可以改写为如下形式：

$$x(t_{n+1}) = x(t_n) - \Delta t\left(\frac{\partial V(x(t))}{\partial t} + \xi_n\right)\Big/\eta \tag{8-7}$$

这里的下标 n 表示布朗粒子的时间间隔数，即 $t_n = n\Delta t$，而 ξ_n 则表示随机子样。独立无偏高斯的随机子样的二阶矩，根据涨落耗散定理，可以表示为：

$$\langle\xi_n^2\rangle = 2\gamma k_B T/\Delta t \tag{8-8}$$

在极限条件 $\Delta\rightarrow 0$ 下，方程式 8-7 演化为连续过程的动力学。当然这里要强调，离散形式的式 8-7 是数值解（数字模拟）的基本形式。

朗之万方程描述了单粒子的动力学行为。而福克—普朗克方程则描述了由实际的随机涨落 $\xi(t)$ 所驱动的系统。在此，我们仍然用 $P(x,t)$ 表示布朗粒子的密度函数，当然应该是归一化的和非负的。为简单起见，首先考虑自由场 $\left(\frac{\partial V(x)}{\partial x} = 0\right)$ 情形，此时以系统所描述的由 $\xi(t)$ 所驱动的布朗粒子的运动规律可以用自由场的扩散方程表示：

$$\frac{\partial P(x,t)}{\partial t} = \frac{k_B T}{\gamma}\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x,t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x,t),\quad V(x) = \text{const} \tag{8-9}$$

当 $\xi(t) = 0$ 时（例如真空中），在外场驱动下的布朗粒子的系统运动可以用刘维方程描述：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = \frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1}{\gamma}\frac{\partial V(x)}{\partial x}P(x,t)\right\},\quad \xi(t) = 0 \tag{8-10}$$

在一般情形，外场和噪声同时存在，布朗粒子所形成的运动应该是这两种因素所造成的贡献之和，这便是福克—普朗克方程所描述的内容：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) = \frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{1}{\gamma}\frac{\partial}{\partial x}P(x,t)\right\} + D\frac{\partial^2}{\partial x^2}P(x,t) \tag{8-11}$$

关于福克—普朗克方程的解，我们已在前面章节作了详细的讨论。

8.1.1.3 粒子流

布朗分子马达的主要特征是在周期势中形成了定向的粒子流。因此，粒子流是布朗马达的一个重要指标。我们可以用布朗粒子的速率的系统平均来表示布朗粒子的流，则布朗粒子的流定义为：

$$\langle \dot{x} \rangle = \langle x(t) \rangle \tag{8-12}$$

注意上式中的平均是关于系统的平均。

关于式 8-6 求系统平均，并考虑高斯白噪声的性质式 8-4，我们得到流的表达式：

$$\langle \dot{x} \rangle = -\frac{1}{\gamma}\left\langle \frac{\partial V(x(t))}{\partial x} \right\rangle \tag{8-13}$$

也即是：

$$\langle \dot{x} \rangle = -\int_{-\infty}^{\infty} \frac{P(x,t)}{\gamma} \frac{\partial V(x)}{\partial x} \mathrm{d}x \tag{8-14}$$

从主方程出发，在粒子数守恒的情况下，利用密度函数的系统平均的特征，则有：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(x,t) + \frac{\partial}{\partial x}J(x,t) = 0 \tag{8-15}$$

$$J(x,t) = \langle \dot{x}(t)\delta(x - x(t)) \rangle \tag{8-16}$$

注意上式中的变量 x、$x(t)$ 是完全无关联的数学符号。我们称 $J(x,t)$ 为系统中的几率流。对式 8-16 关于空间量 x 在整个空间求平均，则得到几率流和粒子流之间的关系：

$$\langle \dot{x} \rangle = \int_{-\infty}^{\infty} J(x,t)\mathrm{d}x \tag{8-17}$$

对上式使用部分积分，并使用主方程式 8-15，可以将粒子流写为：

$$\langle \dot{x} \rangle = \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{-\infty}^{\infty} xP(x,t)\mathrm{d}x \tag{8-18}$$

上式是可以使用的粒子流的定义之一。

比较福克—普朗克方程式 5-6 和广义主方程式 8-15 的解的形式，得到几率流的直接表达式：

$$J(x,t) = -\left\{\frac{1}{\gamma}\frac{\partial V(x)}{\partial x} + \frac{k_B T}{\gamma}\frac{\partial}{\partial x}\right\}P(x,t) \tag{8-19}$$

注意，几率流是空间变量的函数。将式 8-19 代入式 8-17 后，对于自由边界条件，当 $x \to \mp \infty$ 时几率流和概率密度趋于 0，则最后得到式 8-14 的形式。

所建立起来的演化方程式 8-11 确定了几率密度 $P(x,t)$，接下来求解该方程后，根据式 8-17 得到粒子流。首先，我们引入简并密度和简并密度流，定义为：

$$p(x,t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} P(x+L,t) \tag{8-20}$$

$$j(x,t) = \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J(x+L,t) \tag{8-21}$$

根据概率密度的归一化和周期性势函数 $V(x)$ 导致的周期性，以及粒子流的定义式

8-17，我们得到：

$$p(x+L,t)=p(x,t) \tag{8-22}$$

$$\int_0^L p(x,t)\mathrm{d}x=1 \tag{8-23}$$

$$\langle\dot{x}\rangle=\int_0^L j(x,t)\mathrm{d}x \tag{8-24}$$

式中，$P(x,t)$ 是满足福克—普朗克方程的解，对于所有的周期势阱是等价的，即对于任意整数 n 都有 $P(x+nL,t)=P(x,t)$。因此，这里的福克—普朗克方程是线性的，于是该方程对于所定义的简化的几率密度也是满足的。利用流的形式如式8-19，和简化几率密度的定义，福克—普朗克方程可以重新写为：

$$\frac{\partial}{\partial t}p(x,t)+\frac{\partial}{\partial x}j(x,t)=0 \tag{8-25}$$

这里直接使用了简并密度流的形式：

$$j(x,t)=-\left\{\frac{1}{\gamma}\frac{\partial}{\partial x}V(x)+\frac{\mathrm{k_B}T}{\gamma}\frac{\partial}{\partial x}\right\}p(x,t) \tag{8-26}$$

从另一个角度看，用周期性边界条件或初值条件足以求解福克—普朗克方程，从而得到粒子流 $\langle\dot{x}\rangle$ 的形式。

将周期性积分算符 $\int_{x_0}^{x_0+L}x\cdots\mathrm{d}x$ 作用于式8-25方程的两边，使用分布积分方法，则由式8-18可以得到：

$$\langle\dot{x}\rangle=\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\int_{x_0}^{x_0+L}xp(x,t)\mathrm{d}x+Lj(x_0,t) \tag{8-27}$$

式中，x_0 表示任意的参考位置。或者说，总的粒子流 $\langle\dot{x}\rangle$ 有两部分相加而成，第一部分是“质心” $\int_{x_0}^{x_0+L}xp(x,t)x$ 的运动所形成的流，第二部分是在参考点的 L 倍的简化几率流。特别地，如果简化的动力学假设是稳定态的，其特征是：$\frac{\mathrm{d}p(x,t)}{\mathrm{d}t}=0$，则简并的密度流是稳定的，$j(x_0,t)=j^{st}$，说明了几率流与时间 t、参考位置 x_0 无关。这种情况的粒子流写成如下的形式：

$$\langle\dot{x}\rangle=Lj^{st} \tag{8-28}$$

在此，我们要重申，广义的流 $\langle\dot{x}\rangle$ 与时间是相关联的，只是为了简化书写，而将参量 t 忽略而没有写出来。然而我们最感兴趣的事情通常是长时极限的行为，对应简化描述的稳定态（除非外驱动的存在使得稳定态不再存在）。这种情形中，并没有暗示与时间关联的流 $\langle\dot{x}\rangle$ 表现了更多的信息。

在所有的讨论中，我们已经默认了朗之万方程式8-6满足于整个实轴 x。在一些例子中，只有经过一个或几个势能周期后，周期性条件才表现出其自然的周期形态。例如图8-1所示环状的斯莫洛克沃斯基—费曼棘轮，仅转一圈并不表现出周期性，只有顺转几圈

后，周期性才有较好的表现。

从物理的实际出发，我们预见到简并密度 $p(x,t)$ 在长时近似下真实地逼近稳定态 $p^{st}(x)$，因此几率流密度趋于稳定的几率流 $j(x_0,t) \to j^{st}$。对于稳定态，可以将稳定的概率密度带入到一阶微分方程式 8-26，稳定态的几率流必须恒为零（稳定态的概率密度的空间分布不随时间变，这是稳定态的基本特征）。如此一来，由该方程可以解出稳定的概率密度函数为：

$$p^{st}(x) = Z^{-1}\exp(-V(x)/k_B T) \tag{8-29}$$

$$Z = \int_0^L \exp(-V(x)/k_B T)\,dx \tag{8-30}$$

相应的，由式 8-24 则暗示了粒子流也为零：

$$\langle \dot{x} \rangle = \int_0^L j(x)\,dx = 0 \tag{8-31}$$

因此，长时的福克—普朗克方程的渐进解是唯一的，例如方程式 8-25，式 8-26 的长时渐进解。这样的长时渐进解应该具有式 8-29 的形式，独立于初始条件。此外，我们的稳定态假定与长时近似是首尾一致的。

所求解出的这些结论，正是所说的朗之万方程式 8-6 构造的在温度为 T 的热平衡热浴的影响下的过阻尼布朗运动。事实上，在长时极限（稳定态），方程式 8-29 正确地表述了所预期的玻耳兹曼分布，平均粒子流为零，总系统趋于平衡态，这正是热力学第二定律所需要的。

就像原始的棘轮和翼轮桨系统（图 8-1 所示），在平衡态下不存在平均流，正是热力学第二定律的简单结论。另一方面，当考察棘轮势（图 8-3 所示）中的布朗粒子的随机运动时，出现了十分惊奇的现象：尽管空间的对称性发生了破缺，仍然没有形成在确定方向的随机动力学的系统的运动。

注意，如果过阻尼朗之万方程式 8-5 所描述的问题扩展到整个实轴（对应自然边界条件），那么几率密度 $P(x,t)$ 将永远达不到稳定态。仅仅是简并的密度与周期性边界条件发生联系，在周期性边界条件下的概率密度是可以达到稳定态的，发展朝向时间独立的长时近似。只有在这样的映射下（周期性边界条件），允许粒子流不发生变化，这是平衡统计力学的概念。

与原本的棘轮系统（图 8-1 所示）相比较，简化的斯莫洛克沃斯基、费曼棘轮模型（过阻尼朗之万方程式 8-4）有一个极有价值的优点：并没有把热力学第二定律引作为根据，而是根据系统的粒子流的存在与否来进行讨论的，不需要什么附加的假设。对于原始环境的修正，不再借助热力学第二定律，而是直接联系到对斯莫洛克沃斯基、费曼棘轮模型式 8-4 的修正。

8.1.2 倾斜的斯莫洛克沃斯基—费曼棘轮

前面所述的是自由场中的斯莫洛克沃斯基—费曼棘轮。而实际系统中，往往存在有外力对系统的作用。因此考虑外力场中的分子布朗马达是十分必要的。首先考虑最简单的外场作用为谐振子势 $V(x) \propto x^2$ 的情形，这种情况下，布朗粒子所受到的作用力为恒力 F。于是过阻尼条件下的朗之万方程可以写为：

$$\gamma\dot{x} = -\frac{\partial V(x(t))}{\partial x} + F + \xi(t) \tag{8-32}$$

这种形式的方程对应了典型量子力学中的氢原子模型，是极少数的具有严格解的事例之一。进一步的分析，可以看出，这个方程实际上是描述了原型的棘轮模型（图 8-1 所示）。实际上，与前面的方程式 8-6 相比较，方程式 8-32 中增加了 F 因子，这正好对应了原型棘轮模型中的负荷导致的转矩。

我们可以把棘轮势和外场的势合并为一项，称为影响势：

$$V_{eff}(x) = V(x) - xF \tag{8-33}$$

影响势的函数图像如图 8-4 所示。典型的向左倾斜的影响势。影响倾斜势的形式为 $V_{eff}(x) = \sin(2\pi x) + 0.25\sin(4\pi x) + x$。在作图中，为简单起见，作了一些简化 $L = V_0 = 1$，$x = -1$，成为无量纲单位。由图可以看出，处于影响势中的所有布朗粒子将受到向左的拉力，从而产生了向左的整体漂移，形成了粒子流 $\langle\dot{x}\rangle \neq 0$。当外场不存在时，$F = 0$，退回到了图 8-3 所示的棘轮势情形，此时由漂移所导致的粒子流消逝，$\langle\dot{x}\rangle = 0$。在此，就可能出现了一个似是而非的现象，即当 $F \neq 0$ 时，布朗粒子将在山谷之间运动，似乎山谷的势垒高度不能够阻挡布朗粒子的定向漂移，当 $F < 0$ 时，向左漂移，$F > 0$ 时，向右漂移。这正是布朗分子马达的特征所在。根据第二、第三章的讨论知，对于稳定态（长时近似，$t \to \infty$），从福克—普朗克方程出发，可以得到如下的结论：

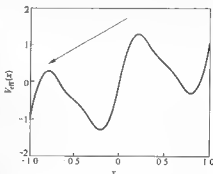


图 8-4

$$\langle\dot{x}\rangle = L\mathrm{N}\left[1 - e^{[V_{eff}(L) - V_{eff}(0)]/k_BT}\right] \tag{8-34}$$

$$p^{st}(x) = \mathrm{N}\frac{\gamma}{k_BT}e^{-V_{eff}(x)/k_BT}\int_x^{x+L} e^{V_{eff}(y)/k_BT}dy \tag{8-35}$$

$$\mathrm{N} = \frac{k_BT}{\gamma}\left[\int_0^L dx\int_x^{x+L} e^{[V_{eff}(y) - V_{eff}(x)]/k_BT}\right]^{-1} \tag{8-36}$$

使用影响势的特殊形式 $V_{eff}(L) - V_{eff}(0) = -LF$，我们还可以对式 8-34 的形式作进一步的简化。在此需要进一步说明，对于广义的影响势 $V'_{eff}(x+L) = V'_{eff}(x)$，结论式 8-34～式 8-36 仍然有效。

由于外场的引入，我们首次认识到了在独立于时间的稳定的几率密度条件下，非零的粒子流仍然可能存在。实际上，使用式 8-33 形式的影响势，根据式 8-34 可以预测到粒子流的符号和外力的符号相一致。此外，流是力 F 的单调增函数；对于任意固定的 F 值，在 $V(x)$ 恒定时，流将取极大值。稳定流和所施加的外力之间的量值关系，可以用图 8-5 表示（我们通常称该关系为响应曲线、负载曲线、流力特征）。稳定态流 $\langle\dot{x}\rangle$ 与外力 F 在莫洛克沃斯基—费曼棘轮中的响应曲线。在此，为简单起见，选择了无量纲单位（自然

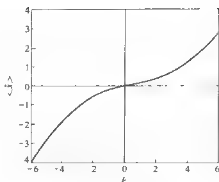


图 8-5

单位）的形式 $\gamma = L = V_0 = k_b = 1, T = 0.5$。注意到图中的曲线在主要的线性阶关于原点是对称的，而高阶则出现了关于原点的对称性破缺。

式 8-34 所描述的非零粒子流说明了式 8-35 所描述的稳定态是非平衡态的，事实上是远离平衡态的，除非 F 十分小。在平衡态或近平衡态，我们要求式 8-32 所描述的微观模型，以适应平衡统计力学的权威原则。同时，这一途径也使得远离平衡态的情形有效，而一般的统计动力学在非平衡态下是无效的。

只有简并的几率密度 $p(x,t)$ 接近具有特别意义的稳定态，而非最初的扩展到整个实轴的动力学模型式 8-32。当然，无论是动力学的还是热力学的稳定态的稳定性标准，只能是形式上的或简化条件下的讨论。与反射性边界条件相比较，这里的周期性边界条件附带了十分不平常的推论：稳定态的“质心”定义 $M_c(F,x_0) = \int_{x_0}^{x_0+L} x p^{st}(x)\mathrm{d}x$ 意味着稳定的简并概率密度的周期性 $p^{st}(x+L) = p^{st}(x)$ 和归一化 $\int_0^L \frac{\partial p^{st}(x)}{\partial F}\mathrm{d}x = 0$（在经典范畴，整个周期势内的粒子数守恒），以及 $\frac{\partial M_c(F,x_0+L)}{\partial F} = \frac{\partial M_c(F,x_0)}{\partial F}$（周期性），这里的 x_0 是任意的参考位置。此外，还得到：

$$\int_0^L \frac{\partial M_c(F,x_0)}{\partial F}\mathrm{d}x_0 = \int_0^L \mathrm{d}x_0 \int_0^L (x + x_0)\frac{\partial p^{st}(x+x_0)}{\partial F}\mathrm{d}x = 0 \tag{8-37}$$

上式中的积分为零，是因为稳定概率密度归一化的原因。除了特殊情况以外，“质心”关于外作用力的偏导数在周期势内的完整周期的空间积分恒为零，也既是 $\frac{\partial M_c(F,x_0)}{\partial F}$ 在势的一个周期内可正、可负，其正、负取决于参考点 x_0 的取值。或者说，“质心”的运动方向既可以与外作用力的方向相同，亦可相反，这正是热平衡状态的稳定系统。类似地可以得到如下结论：对应在外作用力 F 之上的依赖于稳定态的流 $\langle \dot{x} \rangle$，其稳定态的存在是由于特别优先的“稳定性”的限制。

8.1.3 弱噪声极限

考虑较小的力 F 取值，式 8-33 所描述的影响势 $V_{eff}(x)$ 在一个周期内至少表现出一个极大和一个极小。我们将看到式 8-36 中的势函数 $V_{eff}(y) - V_{eff}(x)$ 在二维的积分区域具有广义的唯一光滑极大值，也既是说点 $(x, y) = (x_{min}, x_{max})$，这里 x_{min} 表示 $V_{eff}(x)$ 取极小值的点，x_{max} 则表示 $V_{eff}(x)$ 取极大值的点，相应地亦称为亚稳态的和激发态。在区间 $(x_{min}, x_{min}+L)$ 内，点 x_{max} 是影响势函数 $V_{eff}(x)$ 的光滑极大值，类似地 x_{min} 则是区间 $(V_{max}, V_{max}+L)$ 内的光滑的极小值。我们定义影响势垒：

$$\Delta V_{eff} = V_{eff}(x_{max}) - V_{eff}(x_{min}) \tag{8-38}$$

则布朗粒子要从一个亚稳态 x_{min} 行走到另一个亚稳态 $x_{min}+L$ 时，必须要克服这一势垒。同样地：

$$V_{eff}(x_{max}-L)-V_{eff}(x_{min}) = \Delta V_{eff}-[V_{eff}(L)-V_{eff}(0)] \tag{8-39}$$

则表示 x_{min} 到 $x_{min}+L$ 之间的势垒。对于小的热力学能量：

$$k_B T \ll |\Delta V_{eff}, \Delta V_{eff}-[V_{eff}(L)-V_{eff}(0)]| \tag{8-40}$$

式 8-36 的主要贡献源于最大绝对值（x_{min}，x_{max}）的邻域。因此我们能够应用所谓的鞍点近似：

$$V_{eff}(y)-V_{eff}(x) \simeq \Delta V_{eff}-\frac{|V''_{eff}(x_{max})|}{2}(y-x_{max})^2-\frac{|V''_{eff}(x_{min})|}{2}(x-x_{min})^2 \tag{8-41}$$

这里我们使用了函数的极值条件，即一阶导数为0，$V'_{eff}(x_{max})=V'_{eff}(x_{min})=0$；极大值的二阶导数为负，$V''_{eff}(x_{max})<0$；极小值的二阶导数为正，$V''_{eff}(x_{max})>0$。在相同的近似中，式 8-36 的二重积分可以被扩展到整个实的 x 轴和 y 轴。在鞍点近似下，计算式 8-36 的二重高斯积分，得到表达式 8-34 的具体结果：

$$\langle\dot{x}\rangle = L[k_+-k_-] \tag{8-42}$$

$$k_+=\frac{|V''_{eff}(x_{max})V''_{eff}(x_{min})|^{1/2}}{2\pi\gamma}e^{-\Delta V_{eff}/k_B T} \tag{8-43}$$

$$\begin{aligned}k_- &= k_+ e^{[V_{eff}(L)-V_{eff}(0)]/k_B T}\\ &=\frac{|V''_{eff}(x_{max})V''_{eff}(x_{min})|^{1/2}}{2\pi\gamma}e^{[V_{eff}(x_{max}-L)-V_{eff}(x_{min})]/k_B T}\end{aligned} \tag{8-44}$$

在式 8-44 关系中，我们使用了势垒关系式 8-39 和影响势的二阶导数 $V''_{eff}(x)$ 的周期性。

与普朗克方程一章中讨论的内容相比较，可知 k_+ 恒等于从 x_{max} 输运到 $x_{min}+L$ 的所谓的克莱默斯速率。类似地，k_- 则是从 x_{min} 到 $x_{min}+L$ 的逃逸速率。对于微弱的热力学噪声式 8-39，输运和逃逸速率均为小量。

8.1.4 温度棘轮和棘轮效应

空间周期的、反对称的非平衡系统中的定向输运（棘轮效应）常常被引用描述为开关棘轮。在此，我们考虑所谓的温度棘轮。最终看到，温度棘轮将表现为开关棘轮的结构。

作为一般的倾斜斯莫洛克沃斯基—费曼棘轮模型，我们考虑其高斯白噪声的温度遵循随时间的周期性变化规律，其变化周期为 $\Re$。相应的涨落耗散定理描述为：

$$\langle\xi(t)\xi(s)\rangle = 2\gamma k_B T(t)\delta(t-s) \tag{8-45}$$

$$T(t) = T(t+\Re) \tag{8-46}$$

这里的温度函数是恒正的，即对于任意的 t，均有 $T(t)>0$。由于温度与时间有关，则式 8-45 中的噪声严格来说不再是稳定的。然而，使用式 8-32 和式 8-45，我们将乘性噪声转换为高斯白噪声的描述形式，从而可以重新构建一个稳定的噪声为：

$$\gamma\dot{x} = -\frac{\partial V(x(t))}{\partial x} + F + g(t)\xi'(t) \tag{8-47}$$

这里的 $\xi'(t)$ 为高斯白噪声 $\langle\xi'(t)\xi'(s)\rangle = 2\delta(t-s)$，$g(t) = [\gamma k_B T(t)]^{1/2}$。最为简单的两个周期温度函数为：

$$T(t) = \bar{T}\{1 + A\mathrm{sign}[\sin(2\pi t/\Re)]\} \tag{8-48}$$

$$T(t) = \bar{T}\{1 + A\sin(2\pi t/\Re)\}^2 \tag{8-49}$$

这里的振幅 A 小于 1，$\mathrm{sign}(x)$ 表示符号函数：

$$\mathrm{sign}(x) = \begin{cases} 1 & (x \geqslant 0) \\ -1 & (x < 0) \end{cases}$$

温度函数式 8-48 是一个阶跃函数（开关函数），每经过半个周期发生一次跳跃，取值分别于 $\bar{T}(1+A)$，$T(1-A)$ 之间。构造平方项式 8-49 的原因是因为方程式 8-47 的噪声温度因子的平方根的存在。

类似于费曼棘轮的讨论，得到温度棘轮模型的简并概率密度所满足的福克—普朗克方程为：

$$\frac{\partial}{\partial t}p(x,t) = \frac{\partial}{\partial x}\left\{\frac{V'(x) - F}{\gamma}p(x,t)\right\} + \frac{k_B T(t)}{\gamma}\frac{\partial^2}{\partial x^2}p(x,t) \tag{8-50}$$

由于 $T(t)$ 的持续的周期性振荡，方程式 8-50 不存在独立于时间的解。因此，长时近似下的简并密度并不接近稳定态，而是表现出一定的周期行为。这是因为 $T(t) = T(t+\Re)$，由式 8-50 直接有简并密度函数的周期性 $p(x,t+\Re) = p(x,t)$。可以证明，在长时近似下，$p(x,t+\Re) \to p(x,t)$，即简并密度函数在此条件下是周期性的和唯一的。由于简并密度函数随时间而变，自然地引入粒子流关于时间的平均：

$$\langle\dot{x}\rangle = \frac{1}{\Re}\int_t^{t+\Re}\mathrm{d}t\int_0^L\frac{F - V'(x)}{\gamma}p(x,t)\mathrm{d}x \tag{8-51}$$

应该注意到，在一般情形，式 8-51 所表示的流 $\langle\dot{x}\rangle$ 仍然与时间有关联。仅仅是在长时极限近似下的一个周期内的简并描述时，流的时间依赖才消失。通常情况下，长时近似的单周期行为是极为引起人们的关注的。

在倾斜的费曼棘轮中，温度与时间无关，对于任意给定的正值的温度（$T>0$），在此条件下的方程式 8-34 告诉我们，如果给定的外力 $F<0$，则平均来说粒子将顺势而下（下山），也即 $\langle\dot{x}\rangle<0$。如果调整温度棘轮的温度遵循时间的周期性变化，可以预测，在与前相同的条件下，布朗粒子的平均流也应该是顺势而下的。但是由数值模拟所得的如图 8-6 所示的负荷曲线，却表现了相反的情况；即在外作用力 $F<0$ 时，布朗粒子的平均流不是在顺势

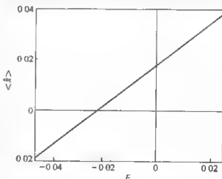


图 8-6

而下，而是逆势而上（爬山），$\langle \dot{x} \rangle > 0$。也就是说，在除了存在白噪声外，无其他结构的条件下，布朗粒子将逆势能梯度运动，克服负载力 F 做功。温度棘轮中，平均粒子流 $\langle \dot{x} \rangle$ 与外作用力之间的关系（无量纲标度）。参数选择为：

$$\gamma = L = \Re = k_B = 1, \quad V_0 = 1/2\pi, \quad \bar{T} = 0.5, \quad A = 0.8$$

时间和系统平均的流，如式 8-51 通过数值求解福克—普朗克方程式 8-50 而获得。

这里所描述的将随机的涨落转换为（整流）有用的功的现象，被称之为棘轮效应。所建立的这一类效应亦被称之为热力学棘轮、布朗马达、布朗整流、随机棘轮，或简称为棘轮。由于平均粒子流 $\langle \dot{x} \rangle$ 通常连续地依赖于负载力，因此，充分地分析 $F=0$ 时的情形是有本质意义的。$F=0$ 时所发生的棘轮效应等价为有限的流：

$$\langle \dot{x} \rangle_{F=0} \neq 0 \tag{8-52}$$

也既是无偏的布朗马达隐含了粒子泵。使棘轮效应被严格消除（$\langle \dot{x} \rangle = 0$）所需的外加力，称之为截止力。式 8-52 所示的棘轮性质应该与后面所述的负位移关系相区别。

对于 $F=0$ 时的温度棘轮构成粒子泵的物理机制，可以将温度周期分为时间段来说明。第一个时间段为前半个温度的时间周期，即 $t \in [\Re/2, \Re]$，此阶段布朗粒子的热力学能量 $k_B T$ 保持为恒定值 $\bar{T}[1-A]$。这样的布朗粒子的热力学能量 $T[1-A]$ 远小于相邻近区域的两个势能 $V(x)$ 最小值之间的势垒 ΔV，因此，不能逃逸势阱。于是在此时间间隔后，布朗粒子被累积局限在势能的谷点 x_0 处，概率密度呈 delt 函数分布，如图8-7所示，温度棘轮势中棘轮效应示意图。图中的下图描述了低温时的布朗粒子的密度函数分布示意，可见布朗粒子聚积于势阱的谷点。上图描述了高温时，经过半个时间周期的扩散后的布朗粒子的密度函数的空间分布，可见阴影部分的粒子跨越了势垒，将进入邻近的势阱，从而形成净流。很显然，如果对称性反转，同样产生净流，但流的方向逆转。在第二个时间段内，对应温度时间周期的下半个时间周期，$t \in [\Re, 3\Re/2]$。此时布朗粒子的热力学能量 $k_B T$ 上跳到 $T[1+A]$，远大于势垒高度。于是布朗粒子将在势阱之间表现出实际的扩散，在此半个周期之末端，将有一部分粒子跨越势垒而进入另一个相邻的势阱，如图 8-7 中上图的阴影部分。在本周期完成，下一个温度的时间周期到来时，布朗粒子的热力学能量又回到本周期开始时的低能状态 $T[1-A]$，在势能的作用下，汇聚到势能的谷点。在此过程中，跨越势垒的阴影部分的布朗粒子将聚积于邻近的势阱中。由于势函数的空间的不对称性，使得经过一个周期的涨落后而进入邻近势阱的布朗粒子数不对称，从而在宏观上产生了净流。

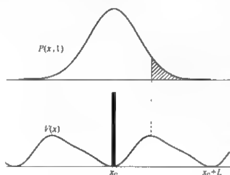


图 8-7

在通常的物理事件中，相应温度棘轮的系统参量极难建立，因此相应的物理实验系统

还没有具体的实现。但是在生物细胞中则出现了温度棘轮的现象。在生物细胞中的酶通过水解 ATP 提供能量沿纤维管丛输运，便是温度棘轮的典型实例。布朗粒子和纤维管丛之间的作用（化学亲和力）是空间周期性且是反对称的，在这样的小标度内，热力学涨落起到了重要的作用。概括地说，水解一个 ATP 分子，等价于将一定量的结合能（化学能）转化为局域上的热能，使得局域的温度发生起伏，从而体现出了温度棘轮的特征。

由于我们所涉及到的温度 $T(t)$ 随时间的变化是源于不同温度的不同热浴，实质上所面临的系统是开放系统。因此以上我们所讨论的以温度棘轮为例所描述的棘轮效应并不违背热力学第二定律。从这一观点出发，我们所讨论的系统不外乎是一个极简单的、细微的热机。式 8-48 所描述的棘轮就是最为有力的证明，它真实的拥有了两个不同温度的热浴。如此的棘轮系统能够对外做功（将热力学涨落转换为有用的功），在当今的物理学框架上完全是合理的。

从热机的角度出发，区分用温度棘轮所表示的布朗马达和通常意义的热机之间的本质不同是十分重要的。我们首先注意到，现在所讨论的棘轮系统存在两个相关变量 $x(t)$、$T(t)$。在原始的热机模型中，这些变量是循环的，这个循环是通过周期的、顺序的事件来实现。或者说状态变量 $x(t)$、$T(t)$ 的演化是紧耦合的（内锁定、同步的）。状态变量不能相互导出，但是彼此耦合，称这样的耦合为化学耦合。

8.1.5 渐进分析

为了进一步地理解在零负载力 $F=0$ 下的粒子流 $\langle \dot{x} \rangle$ 的更多细节，继续考察温度棘轮模型式 8-32，式 8-45 和式 8-46。粒子流的行为可以看作为各种棘轮模型参量的函数。对于这种温度模型，由于福克—普朗克方程式 8-50 在一般情形极难有解析的解，这使得必须借助渐进展开和量子物理的论点，以及适当的正确数字求解结果补充来描述和讨论。从更技术的层面考虑，在此使用迅速和缓慢的温度振荡近似，以利于对粒子流的行为的分析。对于渐进的缓慢温度振荡，不妨考虑温度棘轮式 8-46 中的振荡周期满足 $\mathfrak{R} \to \infty$ 。于是关于时间和系统平均的粒子流 $\langle \dot{x} \rangle \to 0$ 。因为在温度周期趋于无穷大时，相当于棘轮的温度趋于恒定，此时的系统处于平衡态，因此不可能产生流。对于这种定性的物理解释，也可以形式上的证明。考察简并的稳定的概率密度：

$$
\begin{aligned}
p^{st}(x,t) &= Z^{-1}(t)\mathrm{e}^{-V(x)/k_B T(t)} \\
Z(t) &= \int_0^L \mathrm{e}^{-V(x)/k_B T(t)}\mathrm{d}x
\end{aligned}
\tag{8-53}
$$

上式可在充分大的温度周期 $\mathfrak{R}$ 和 $F=0$ 的条件下求解方程式 8-50 所得。与式 8-29 相比较，这种缓慢的温度的变化对应了绝热近似，表示了瞬时的或准静态的平衡解。这样解的形式中的时间仅仅扮演了参数的角色。将密度函数式 8-53 带入流的形式 8-51，在无负荷 $F=0$ 和缓慢温度变化的条件下，即得到预期的零流，$\langle \dot{x} \rangle = 0$。

如果把温度的变化周期从无穷大调整到有限值（仍然考虑其足够大），则可预测到在一般情形下的流反比于温度变化的时间周期。在一些特殊情形，温度 $T(t)$ 关于时间间隔具有周期性，例如式 8-48、式 8-49，则所对应的流 $\langle \dot{x} \rangle$ 肯定是温度时间周期 $\mathfrak{R}$ 的偶函数。因此，对于很大的周期 $\mathfrak{R}$ ，流将随周期的平方反比地减少。假设温度不显含时间周

期时，其函数的形状是不变的，即：

$$\overline{\overline{T}}(h) = T(\Re h) \tag{8-54}$$

也就是说，这是一个独立于时间周期的函数，其无量纲参量 h 具有为1的周期。

对于很小的周期值 $\Re$，对应快速的温度振荡。因为 $\Re \to 0$ 的情形，实际上的物理系统很难满足这类的振荡。由于温度周期的独立性，恒定的平均温度则可以重新写为：

$$\overline{T} = \frac{1}{\Re}\int_0^{\Re} T(t)\mathrm{d}t = \int_0^1 \overline{\overline{T}}(h)\mathrm{d}h \tag{8-55}$$

这种情形称为瞬时近似，于是又回复到了斯莫洛克沃斯基—费曼棘轮效应式 8-6。或者说，在 $\Re \to 0$ 的情形下，预测到 $\langle \dot{x} \rangle = 0$。可以通过解析微扰计算证明这一结论。

在短时间周期 $\Re \to 0$ 和零负载 $F=0$ 的条件下，对于等价的粒子流式 8-51，自然地将具有空间周期 L、时间周期 $\Re$ 简并概率密度 $p(x,t)$ 作为考察的重点，并且仍然认为温度函数独立于时间周期 $\Re$。引入不显含时间周期的密度函数：

$$W_{\Re}(x,h) = p(x,h\Re) \tag{8-56}$$

这使得福克—普朗克方程式 8-50 演变为如下形式：

$$\frac{\partial}{\partial h}W_{\Re}(x,h) = \Re\left\{\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{V'(x)}{\gamma}W_{\Re}(x,h)\right] + \frac{k_B \overline{\overline{T}}(h)}{\gamma}\frac{\partial^2}{\partial x^2}W_{\Re}(x,h)\right\} \tag{8-57}$$

由于 $\Re$ 是小量，不妨将密度函数关于 $\Re$ 实施幂级数展开：

$$W_{\Re}(x,h) = \sum_{n=0}^{\infty}\Re^n W_n(x,h) \tag{8-58}$$

式中，$W_n(x,h)$ 是独立于时间周期 $\Re$ 的函数。根据温度的时间周期性和简并概率密度的归一化，可以得到：

$$W_n(x+L,h) = W_n(x,h+1) = W_n(x,h) \tag{8-59}$$

$$\int_0^L W_n(x,h)\mathrm{d}x = \delta_{n,0} \tag{8-60}$$

式中，$n \geqslant 0$。

我们将幂级数式 8-58 代入到福克—普朗克方程式 8-57，所得的幂级数方程对所有的 $\Re$ 是成立的。观察方程，对于任意的 $\Re$ 的每一个幂次，对应的方程两边的系数应该分别为零。于是对于最低幂次 $\Re^0$，有：

$$\frac{\partial}{\partial h}W_0(x,h) = 0 \tag{8-61}$$

也就是 $W_0(x,h)$ 是关于 h 是独立的，或者说，该函数具有显然的形式 $W_0(x)$。将此形式的函数带入到方程式 8-57，等价于右边 $\Re$ 的一次幂项，并关于时间周期求平均，得到：

$$\frac{\partial}{\partial x}\left[\frac{V'(x)}{\gamma}W_0(x)\right] + \frac{k_B T}{\gamma}\frac{\partial^2}{\partial x^2}W_0(x) = 0 \tag{8-62}$$

如此一来，这个关于原点 $W_0(x)$ 的二阶微分方程可以严格地解出。在忽略掉由周期

性和归一化所确定的二阶积分常数后，可以简洁地得到方程解的结果：

$$W_0(x) = Z^{-1} e^{-V(x)/k_B T} \tag{8-63}$$

$$Z = \int_0^L e^{-V(x)/k_B T} dx \tag{8-64}$$

显然地，这样的密度函数与式 8-53 的形式相同，对应了平衡态的密度分布。故而零阶的周期项对粒子流的贡献为零。这正是我们所说的短周期极限条件 $\mathfrak{R} \to 0$ 下的零流的情况。

通过类似的步骤，可以发现周期的一阶项 $\mathfrak{R}^1$ 对粒子流的贡献依然为零；仅有二阶项 $\mathfrak{R}^2$ 对粒子流产生贡献。可以计算出，所产生的贡献具有以下形式：

$$\langle \dot{x} \rangle = \mathfrak{R}^2 B \int_0^L V'(x)[V''(x)]^2 dx + O(\mathfrak{R}^3) \tag{8-65}$$

$$B = \frac{4L\int_0^1 \left[\int_0^h \frac{1 - \bar{\bar{T}}(\bar{h})}{\bar{T}} d\bar{h}\right]^2 dh}{\gamma^3 \int_0^L e^{V(x)/k_B \bar{T}} dx \int_0^L e^{-V(x)/k_B \bar{T}} dx} \tag{8-66}$$

注意，这里的函数 B 是 $T(t)$，$V(x)$ 的严格正的函数，而且独立于时间周期 $\mathfrak{R}$ 。

粒子流式 8-65 最显著的特征是没有正比于 $\mathfrak{R}$ 的独立于 $T(t)$ 的贡献（而是正比于 $\mathfrak{R}^2$ 的），无论 $T(t)$ 在时间间隔内对称与否。我们可以预测到极微弱的热力学噪声不会产生流。事实上，从式 8-65 出发，我们发现类似于弱噪声极限。对于 $\bar{T} \to 0$ ，布朗粒子不能逃逸势能 $V(x)$ 的谷点邻域。而在相反的极限条件，$\bar{T} \to \infty$ ，此时的空间势不再起主要作用，根据各态历经假设，我们依然得到 $\langle \dot{x} \rangle = 0$ 。这种情况等价于高温极限。在另一方面，方程式 8-65 预见了在 $\bar{T} \to \infty$ 时，存在有限的极值，这暗示了 $\bar{T} \to \infty$ 和 $\mathfrak{R} \to 0$ 是不等价的，在当前的微扰情形下这两种极限不可交换。或者说，方程式 8-65 中的修正项 $O(\mathfrak{R}^3)$ 对于有限的 $\bar{T}$ 以及 $\mathfrak{R} \to 0$ 是趋于零的；但是如果保持 $\mathfrak{R}$ 固定（即使是小量），在 $\bar{T} \to \infty$ 时，修正项 $O(\mathfrak{R}^3)$ 却不可忽略。这些解析的预测与精确的数值解比较如图 8-8 所示。温度棘轮中的平均粒子流与温度时间周期 $\mathfrak{R}$ 的关系。温度棘轮动力学的参数选择为：

$$F = 0, \quad \gamma = L = k_B = 1, \quad V_0 = 1/2\pi, \quad \bar{T} = 0.1, \quad A = 0$$

实线是通过数值描述的由福克—普朗克方程演化所导致的时间、系统平均的流随周期 $\mathfrak{R}$ 的变化。点线则描述的是由方程式 8-65 所确定的短周期近似下的解析形式的流与周期的变化关系。

8.1.6 流的反转

居里原理给出了最基本性质预测，也即是给出了广义的流是否为零的判断。但是在更一般的条件下，流的符号在直观的层次上表现出了理解的困难，更不用说确切的流的量值问题。从简单的事例出发，这就引导我们进入了布朗马达系统的另外一个领域，也就是在

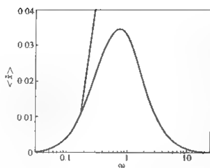


图 8-8

各种系统参量控制之下粒子流的方向反转问题。在此，我们描述在温度棘轮效应中的粒子流的反转问题。

由于式 8-66 中的 B 恒正，它是式 8-65 中定积分的符号因子之一，参与了流的方向的确定。对于特别的棘轮势，（例如方程式 8-3 和图 8-3 所示）使用于图 8-8 之中的模拟，得到对应的流为正值。而对于另外的一些势，我们却可以得到负方向的流，即流为负值。当把一个势（具有正流或负流）连续地变形为另一个势时（具有负流或正流），我们可以推断应该存在一个中间势。这个中间势具有对有限的温度的时间周期值 $\mathfrak{R}$ 的相应的粒子流为零的性质。在一般情形，流的曲线以一定的斜率通过零点。从实验曲线的连续性观点，这暗示了存在着流的反转（过零点后的流的方向变为相反的方向），流 $\langle\dot{x}\rangle$ 此时表现为周期 $\mathfrak{R}$ 的函数。一个能够实现流的逆转的势如图 8-9 所示为用于模拟能够产生流逆转的棘轮势 $V(x)$。$V(x) = V_0[\sin(2\pi x/L) + 0.2\sin(4\pi(x/L - 0.45)) + 0.1\sin(6\pi(x/L - 0.45))]$，而数值计算出的流的结果如图 8-10 所示，为由图 8-8 所示的棘轮势所导致的流，注意，过零点后出现了正、负值之分。在 $\mathfrak{R}$ 足够大时，流表现为正值。反之，当 $\mathfrak{R}$ 很小时，流 $\langle\dot{x}\rangle$ 表现了方向上的逆转。

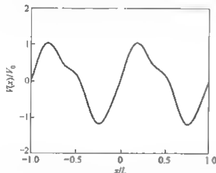


图 8-9

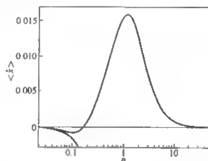


图 8-10

至此，使用棘轮模型参数 $\mathfrak{R}$ 的变化导致了流 $\langle\dot{x}\rangle$ 的方向逆转。同样地，改变棘轮的其他参数，仍然可以实现流的方向逆转。不妨以黏滞系数作为改变的参数，用数值计算，仍然出现了流的逆转。考虑可由 $\mathfrak{R}$ 的改变而导致流的方向反转的棘轮系统。在该系统中，首先固定周期参量为 $\mathfrak{R}_0$，同时让黏滞系数 γ 固定在确定值 γ_0（初值确定）。接着，仍然使 $\mathfrak{R}_0$ 保持不变，而将定值 γ_0 用变量 γ 代替。这样，流 $\langle\dot{x}\rangle$ 就成为黏滞系数 γ 的函数。在数值模拟中，该函数曲线以有限的斜率值通过零点，这意味着出现了流 $\langle\dot{x}\rangle$ 在方向上的

反转（在零点的值域两侧表现为不同的值）。模拟结果如图 8-11 所示，为由参数 γ 控制的流的方向逆转的数值模拟结果。产生此流的势仍为图 8-8 的情形。温度变化的时间周期固定为 $\Re_0 = 0.17$。

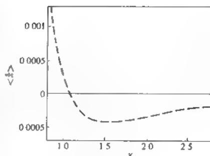


图 8-11

可以理解这样的模拟结果。不同的布朗粒子，其尺度大小不同，按照斯托克斯定理将产生不同的黏滞系数 γ。因此在相同的热浴环境和棘轮势中，布朗粒子将表现为不同方向的粒子流。注意这种预测在日常的经验中较难体现。以上的这些讨论是在过阻尼模型的朗之万方程之下进行的，此时我们已将惯性项忽略。实际上，在考虑惯性项之后，我们依然可以得到以上的布朗粒子的行为及性质。

将棘轮的逆流效应应用到离散的布朗粒子，可以较好地解释生物细胞中的逆输运问题。

8.1.7 居里（Curie）原则和布里渊（Brillouin）佯谬

8.1.7.1 居里原则

在费曼棘轮的讨论中，我们得到违反直觉的这样一个事实：尽管系统的空间对称性发生了破缺，平衡态下的随机动力学，如式 8-5、式 8-6 那样，并不会产生优势的方向，既不会产生定向的输运。但是，即使没有任何宏观的静力、梯度（温度梯度、密度梯度、化学势）、有偏的时间关联的扰动存在，温度棘轮模型的棘轮效应却会出现，也就是出现了有限的流 $\langle \dot{x} \rangle \neq 0$，当然这要涉及到非平衡态的问题。这里的宏观一词对应着粗线条，既是包含了许多的空间周期。而微观则是指具体的布朗粒子及热浴分子，因此静梯度力作用下的微观标度（由朗之万方程控制）的关于空间位移的若干个空间周期的平均为零。在考虑整个统计系统或在长时条件下，由无偏噪声 $\xi(t)$ 所造成的瞬时量的平均为零。

居里原理（亦称居里-普里高津 Prigoging 原则）广泛地适用于生物物理学。这个原则可以叙述为：如果一个现象没有被对称性所排斥，那么，这个现象就一定会发生。或者说，在对称性存在时所不能发生的现象，就不能够发生。更恰当地说，这个原则假设了在一般的情形，附属性质的对称性不存在。对称性是非稳态结构，一个小的任意扰动就会消除这些结构。相反的，对称性破缺却是稳态结构。在此我们应该注意，热平衡态下，尽管存在空间的反对称，仍然不会发生棘轮效应。这种情况并不违背居里原理，因为系统热平衡的这种极端情况是可以系统的对称性条件的形式的，也就是所谓的细致平衡对称。

8.1.7.2 布里渊佯谬

斯莫洛克沃斯基和费曼曾经指出，如图 8-1 所示的棘轮和翼轮类似于麦克斯韦沃，而且具有机械阈值。这种论调也可以类推到电子电路整流这样的棘轮系统。电子整流器由半导体二极管（最早期的模型是电真空二极管）和电容器以及连接导线构成串联的闭合电

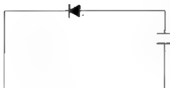


图 8-12

路如图 8-12 所示，为二极管棘轮系统（电子整流器）将整流器放置于平衡态的热浴之中，热浴与整流器形成孤立系统。这里，由于二极管的单向导电性，使得电路中的电流出现了空间的反对称性形成了电子棘轮系统。由于系统的热力学涨落，将导致闭合电路中的电压涨落，由于二极管的单向导电性，则使得涨落电压转换为涨落电流对电容充电，形成电荷累积（既能量贮存）。最终，可以将电容器 C 上存储的电能转换为对外做功。如此一来，我们就违背了热力学第二定律：仅从单一热源吸取热量对外作功而不改变环境。这样的棘轮效应与热力学第二定律相矛盾，这种情况被称为布里渊佯谬。

8.2 分子马达的一般结构

8.2.1 模型

温度棘轮仅是费曼棘轮的修正。从温度棘轮的模型和工作情况来看，我们引入了温度的周期性变化，以保证棘轮系统处于远离平衡态。实际上，除了温度参量以外，还可以选择其他的选项，使得系统的棘轮效应体现出来。在一般情况下，要构造棘轮系统，需要满足以下几点：（1）需要空间的周期性，这种周期性即可随时间而变，也可以是恒定的。（2）系统的所有内力和梯度在整个空间（大约若干个周期）、时间（时间周期性的系统中）、系统（随机涨落的系统中）的平均为零。（3）系统必须要被持续地驱动远离平衡态，展显棘轮效应的热力学对称不存在；于是在一般情形，根据居里原理，我们在此条件下可以预测有限粒子流的存在。

根据以上的初步的讨论，用广义朗之万方程可以较好地描述一维的过阻尼随机动力学的基本模型：

$$\gamma\dot{x}(t) = -V'(x(t), f(t)) + y(t) + F + \xi(t) \tag{8-67}$$

$$\langle \xi(t)\xi(s) \rangle = 2\gamma k_B T\delta(t-s) \tag{8-68}$$

这里的朗之万力采用了高斯白噪声，V' 表示势函数关于空间变量的偏导数，F 简单考虑为恒定的负载力（布朗粒子所承受的外力）。这里对于势函数的要求是：对于任意的参量 $f(t)$，描述系统内的耦合，势函数关于空间变量总是周期性的：

$$V(x + L, f(t)) = V(x, f(t)) \tag{8-69}$$

这里需要说明的是，恒定的负载力 F 项的引入违背了前面所述的第二个条件，因此不能将其考虑为系统中的一部分，而是视其为外部所施加的扰动。$y(t)$ 是热浴对系统的耦合作用。

我们进一步假定方程式 8-67 中的 $f(t)$、$y(t)$ 关于时间或者是周期的，或者是随机的函数。在此，简单设定这两个函数满足稳定的随机过程，而且特别地满足独立于热力学噪声 $\xi(t)$ 和系统的坐标参量 $x(t)$。关于系统平均的粒子流依然可以写为 $\langle \dot{x} \rangle = \langle \dot{x}(t) \rangle$。在大多数情形，仅需注意粒子流在长时间极限的行为。由于 $f(t)$、$y(t)$ 是时间的随机函数，因此存在长时极限下的稳定态，并且梯度是唯一的。如果 $f(t)$、$y(t)$ 是时间的周期函

数，假设存在唯一的长时的周期行为，这种行为在长时极限下将对应式 8-51 所述的关于时间平均的流。根据各态历经假设，对于随机和周期的过程，利用单粒子随机动力学的实际的速率的时间平均，可以定义长时极限下的流。也就是说，对于为 1 的概率，我们有独立于初始条件 $x(0)$ 的流：

$$\langle \dot{x} \rangle = \lim_{t\to\infty} \frac{x(t)}{t} \tag{8-70}$$

布朗粒子运动中另一个有意义的量是影响扩散系数：

$$D_{\mathrm{eff}} = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{2t} \langle x(t) - \langle x(t) \rangle^2 \rangle \tag{8-71}$$

对于 $y(t) - V'(x(t), f(t)) + y(t) = 0$，影响扩散系数与自由场中的扩散系数 $D = k_B T/\gamma$ 相一致，与外力 F 无关，仅由热力学噪声控制。通常情况下，与时间关联的影响扩散系数很难确定，我们的讨论只能够局限于几个少数特例。

在有效的空间近似标度下，布朗粒子的运动 $x(t)$ 呈现出彼此独立的单概率事件，服从一定的统计分布，而且在长时近似下该分布表现稳定分布特征。根据中心极限定理，这一类系统在初始条件 $x(0) = x_0$ 下的分布近似为高斯分布：

$$P(x,t) \simeq \frac{1}{\sqrt{4\pi D_{\mathrm{eff}} t}} \exp\left\{ - \frac{[\langle \dot{x} \rangle t - x_0]^2}{4 D_{\mathrm{eff}} t} \right\} \tag{8-72}$$

至于离散的粒子情形，我们不仅考虑流 $\langle \dot{x} \rangle$ 的值存在很大的差异甚至方向会完全相反这一重要特征，而且影响扩散系数 D_{eff} 和时间 t（或者等价的实验设备长度）也具有很重要的地位。当然，上面的简约框架结构也会出现扩展和演化。例如，较为全面地考虑到有限的惯性项，或将一维空间转换为二维空间，这些都会带来一定的差异。

如果 $y(t)$ 是时间的周期函数，即：

$$y(t + \mathfrak{R}) = y(t) \tag{8-73}$$

由于方程式 8-67 中的力 F 为自由的恒力，则不失一般性地假设在一个时间周期内的平均为零：

$$\int_0^{\mathfrak{R}} y(t)\mathrm{d}t = 0 \tag{8-74}$$

类似地，如果 $y(t)$ 是定态的随机过程，则可假设其关于系统的平均为零：

$$\langle y(t) \rangle = 0 \tag{8-75}$$

不失一般性，上述的无偏特征对于参量 $f(t)$ 也是充分的。

至于无偏的稳定的随机过程，由于其所具有的基础地位，两个例子极为重要。第一个例子是所谓的对称分叉噪声或者说电报噪声特征的随机过程。第二种情况则是高斯分布噪声特征所确定的定态随机过程。首先考虑第一种情形，其特征是：在单位时间内有恒定概率 η 的两种取值状态 $+\sigma$、$-\sigma$，这两种取值状态分别控制了过程的向前和向后的开关。

在稳定态，噪声的分布为关于时间的平均：

$$\rho(f) = \langle \delta(f - f(t)) \rangle \tag{8-76}$$

对于稳定态的噪声分布的取值恒定，因此噪声分布的平均为：

$$\rho(f) = \frac{1}{2}[\delta(f-\sigma) + \delta(f+\sigma)] \tag{8-77}$$

上式给出的噪声分布并不显含时间。相应的噪声关联被给出为：

$$\begin{gathered} \langle f(t)f(s)\rangle = \sigma^2 e^{-|t-s|/\tau} \\ \tau = 1/(2\eta) \end{gathered} \tag{8-78}$$

这里的τ称为关联时间。而状态量 σ 的方差则为：

$$\langle \sigma^2 \rangle = \langle f^2(t) \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} f^2 \rho(f) \mathrm{d}f \tag{8-79}$$

显然，σ 的方差是依赖于时间的变量。

由于存在丰富的自然系统以及广泛的技术应用，分子马达中的高斯分布噪声是第二类重要的随机涨落。对高斯噪声已经作出了更多、更细节的分析。最简单的情形是无偏的定态高斯分布。定态高斯分布对应了昂斯坦-乌伦贝克过程，其稳定的概率密度表示为：

$$\rho(f) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} e^{-f^2/2\sigma^2} \tag{8-80}$$

此分布具有与式 8-78 相同的关联函数。因此，变量 σ^2 和关联时间 τ 是分叉噪声和昂斯坦—乌伦贝克这两种模型的模型参量。

8.2.2 对称性

根据居里原理，能否产生棘轮效应，势的空间对称性质具有极为重要的地位。势的空间对称性（简称对称性），通常被定义为：对于任意的 x、t，确定的势函数 $V(x, f(t))$ 对应存在空间量 Δx，使得：

$$V(-x, f(t)) = V(x + \Delta x, f(t)) \tag{8-81}$$

或者说这里的对称和反对称与通常所说的"空间各向同性"、"空间各向异性"的含义相对应。

更为重要的对称是无偏的倾斜过程。这种过程定义为：如果存在一个周期 Δt 量，使得对于所有的 t 都使得函数 $y(t)$ 满足关系 $-y(t) = y(t + \Delta t)$，则称 $y(t)$ 是逆对称的，或简单对称的。如果连续两次执行这种对称性变换，则有 $y(t) = y(t + 2\Delta t)$。设 $\mathfrak{R}$ 是基本的时间周期，也即存在一个最小的时间量值 $\mathfrak{R} > 0$，使函数 $y(t)$ 满足 $y(t + \mathfrak{R}) = y(t)$，则对称性条件具有如下形式：

$$-y(t) = y(t + \mathfrak{R}/2) \tag{8-82}$$

如果 $y(t)$ 是一个定态的随机过程，当过程 $-y(t)$ 的所有统计性质与过程 $y(t)$ 的所有统计性质相同，则称 $y(t)$ 描述的过程为对称过程。相应的对称性条件表示为：

$$-y(t) \triangleq y(t) \tag{8-83}$$

典型的对称过程有对称的分叉噪声、昂斯坦-乌伦贝克过程、对称的泊松短噪声等等。这里需要注意，$y(t)$ 的无偏假设式 8-74，并不意味着 $y(t)$ 是对称性的。

在其他的一些资料中，反对称势也被称为棘轮势。在广义的朗之万方程式 8-67 中，要表现出布朗马达、棘轮动力学或者说简单棘轮，不光是势函数 $V(x, f(t))$ 为反对称的

情形，在驱动 $y(t)$ 是反对称的情形也是允许的（此时的势可以表现为对称的）。

根据式 8-81 的对称性的定义，以 L 为空间周期的势 $V(x,f(t))$ 对称的充要条件的一般形式可以用傅里叶余弦级数表示为：

$$V(x,f(t)) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n(f(t))\cos(2\pi nx/L) \tag{8-84}$$

通常情况下，坐标原点和势能函数原点的选择并不是核心问题，我们往往忽略了对坐标和势函数原点的选择的讨论。作为特别的情况考虑，我们设置了关于空间原点和时间初始时刻的平移 $\Delta x = 0$，$a_0(f(t)) = 0$。类似地，作为周期的确定性驱动 $y(t)$ 的对称性条件式8-82可以一般地写为傅里叶的余弦级数的形式：

$$y(t) = \sum_{n=1,3,5,\cdots} b_n\cos\left(\frac{2\pi nt}{\Re} + \phi_n\right) \tag{8-85}$$

如果驱动 $y(t)$ 是随机过程，则对称性条件式 8-83 可以等价地表示为奇数阶矩（对所有的 $n \geqslant 0$ 和时间 t_n）为 0：

$$\langle y(t_1)y(t_2)\cdots y(t_{2n+1})\rangle = 0 \tag{8-86}$$

形成该对称条件的主要原因是随机过程 $y(t)$ 被多时间的联合概率密度分布完备地表示，这些分布则依次由它的所有阶矩完全确定。

如果势 $V(x,f(t))$ 满足对称性条件式 8-84，驱动 $y(t)$ 满足式 8-85 或式 8-86，则我们可以归纳出在无静倾斜力 F 时，长时平均的粒子流为零，即：

$$\langle \dot{x} \rangle = \lim_{t\to\infty}\frac{x(t)}{t} = 0 \tag{8-87}$$

实际上，式 8-70 所表示的流独立于初始条件 $x_0(0)$，不妨选择 $x_0(0) = 0$。如果势 $V(x,f(t))$ 和驱动 $y(t)$ 是对称的，满足式 8-81 ~ 式 8-83，则 $F=0$ 的随机过程式 8-67 所描述的实过程 $x(t)$ 将会发生，并且与镜像 $-x(t)$ 有相同的概率。因此我们可以推论出 $\langle \dot{x} \rangle = -\langle \dot{x} \rangle$，这隐含了式 8-87 所示的结论。或者说，如果势或驱动是对称的，那么平均的粒子流为零。

如果势 c 和驱动 $y(t)$ 并不满足对称性条件，那么根据居里原理，一般情形的有限的平均流就可能发生。在一些特别的事例中，即使系统的对称性破缺，仍然没有流的产生。这有两种可能的原因，一种是流的逆转情形（过零点），另一种是存在隐含的更基本的对称性过程。

8.2.3 主要的棘轮类型

在此主要根据对称性的破缺来进行棘轮的分类。根据广义朗之万方程，存在两种基本的棘轮类型，第一种是 $y(t) = 0$ 的模型，称为闪烁模型（Pulsating Ratchets）。第二种模型是 $f(t) = 0$ 的模型，称为倾斜棘轮（Tilting Ratched）。

在真实的闪烁棘轮（$y(t) \equiv 0$）中，有一个最为基本的子类，其基本特征是该棘轮的势具有如下特征：

$$V(x,f(t)) = V(x)[1+f(t)] \tag{8-88}$$

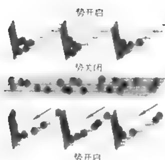


图 8-13

具有这一类势的特征的棘轮，我们称之为涨落势棘轮。式中左边方括号内的被加数1是为了方便而设，反映了对总势的非微扰贡献。这种涨落势棘轮，仅包含了两种状态：开、关。也就是说棘轮势中的参数项$f(t)$只能取两种可能的值，即+1和-1。当取-1时，总势为零，称此种情况为势的关闭状态。而当$f(t)$取+1时，总势不为零，称此情况为势的开启状态。闪烁棘轮势中的涨落棘轮的原理如图8-13所示。涨落棘轮工作原理示意图。当棘轮势关闭时，布朗粒子在自由场中作各向同性的自由扩散。当棘轮势开启时，布朗粒子在势场的作用下汇聚于势能的谷点。由于小梯度区域内的粒子数多，系统平均后的粒子流将主要由该区域的粒子所贡献。因此在反对称势作用下的涨落棘轮，将表现出向左的粒子流的棘轮效应。

从方程式8-87可以看到，仅当方程右边的势$V(x)$满足空间对称性的时候，方程左边的势$V(x, f(t))$才具有空间对称性。或者说，势$V(x, f(t))$的空间对称性性质完全由$V(x)$所确定。由棘轮的工作原理可以知道，只要势$V(x)$是空间对称的，无论时间因子$f(t)$具有何种性质，都不会产生流$\langle\dot{x}\rangle$，即棘轮效应不会出现。所以，涨落棘轮的效应受空间对称性排斥，在空间对称性条件下不会出现棘轮效应。在此背景下，我们考虑最简单而又重要的情形：空间反对称势$V(x)$与时间因子$f(t)$的结合。因子$f(t)$既可以是关于时间原点对称的，也可以是随机的过程。通常将这种结合的势称为涨落势。

闪烁棘轮中的第二类棘轮被称之为传输势棘轮。传输势棘轮具有如下的势函数的形式：

$$V(x, f(t)) = V(x - f(t)) \tag{8-89}$$

这种势称为“传输势”。传输势中的时间因子形式的最自然选择是对称的长时漂移，即$u = \lim_{t\to\infty} f(t)/t$，如此的$f(t)$选择所构成的势，我们称之为真实的传输势棘轮（Genuine Traveling Pogtential Ratchet）。除了对称的长时漂移以外，$f(t)$只能是周期函数和定态的随机过程，所对应的棘轮势等价于倾斜棘轮或称之为不当的传输势棘轮（Improper Traveling Pogtential Ratchet）。在传输势棘轮中，无论方程式8-87的独立势$V(x)$是否对称，方程式8-88右边的势$V(x, f(t))$并不满足对称性的条件式8-81。由于势的对称性质确定了粒子流的产生与否，因此真实的传输势和不当的传输势的对称性质的研究是十分重要的。

闪烁棘轮的第二大类是倾斜棘轮，其特征是棘轮势的时间因子恒为零（$f(t) \equiv 0$）。倾斜的棘轮势的形式可以表示为：

$$V(x, f(t)) = V(x) \tag{8-90}$$

当$V(x)$是棘轮势时（反对称势），则将驱动$y(t)$局限在对称的情形。如果驱动$y(t)$是随机过程，则广义朗之万方程式8-67所描述的棘轮势称为涨落力棘轮（Fluctuating Force Ratchet）。如果驱动$y(t)$是时间的周期函数，称所对应的棘轮势为摇摆棘轮。摇摆

势和摇摆棘轮的工作情况见图 8-14，图 8-14 为摇摆棘轮工作示意图。图中分别画出了驱动 $y(t)$ 周期性地取极大和极小 $+A$、$-A$ 两种情况下的棘轮势。当取 $+A$ 时，势能大，如上图，在弱噪声驱动下产生向右的粒子流。当取 $-A$ 时，如下图，弱噪声驱动下产生向左的粒子流。由于棘轮的空间不对称性，系统平均的左、右粒子流不等，从而产生净粒子流。这里的净粒子流的方向取决于两种情况下的势能梯度差。图 8-15 为摇摆棘轮势示意图。图中三条曲线分别表示了有驱动的两种极值情形的棘轮势和没有驱动时的棘轮势（中央的一条）。显然，棘轮势关于空间具有反对称性。

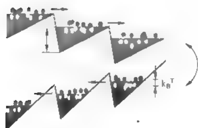


图 8-14

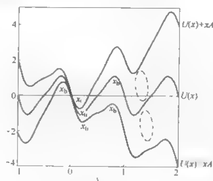


图 8-15

如果势函数式 8-90 是对称的，要产生棘轮效应（产生有限的粒子流），就必须要求驱动 $y(t)$ 是反对称的。只要驱动 $y(t)$ 是反对称的，就称这一类棘轮为反对称倾斜棘轮，无论 $y(t)$ 是周期的或是随机的以及势 $V(x)$ 的对称与否。

还有一类更为重要的棘轮，其特征是广义朗之万方程中的驱动、势函数的时间因子恒为零，$f(t)\equiv 0$，$y(t)\equiv 0$，取而代之的是与时间和空间关联的温度，这就是前面论及的温度棘轮，也叫赛贝克棘轮（Seebeck Ratchet）。对于温度随空间的变化，人们往往只考虑到随空间的周期性变化一类情况，而对于温度随时间的关系，即要考虑随时间的周期性变化，有一些情况还得考虑关联到时间的随机变化。像细胞内水解 ATP 导致的蛋白输运，就属于后一类情况。

在一些文献中，把朗之万方程式 8-67 所描述的随机过程称为“布朗粒子”。当然，在一些事例中，该方程的解 $x(t)$ 确实代表了物理粒子的具体坐标。但是，在更多的情形下，$x(t)$ 表征的却是不同类型系统自由度或关联的状态变量。例如，酶的化学反应坐标、分子的几何形状或内自由度、费曼棘轮中的翼轮和棘爪的空间位置、超导量子效应（SQUID）中的约瑟芬生（Josephson）相位等等。

8.2.4 分子马达的热力学环境

对分子马达模型讨论的另一个中心问题是分子马达的热力学环境。热力学环境主要表现在系统与热浴的相互作用，或者说系统加热浴模型。这里所说的系统是指我们所研究的布朗粒子，而热浴则是布朗粒子周围的远小于布朗粒子尺度的介质粒子的全体。热浴对系

统的作用，根据涨落耗散定理，主要表现在噪声（主要涉及到高斯白噪声）和正比于非恒定的系统速度的黏滞耗散（宏观上表现为黏滞阻尼）。

对布朗马达研究的任何途径的起点，均来自于系统的微观模型和其对应的环境热浴的基本性质。首先从总系统的哈密顿出发，对系统和热浴进行描述。总哈密顿的形式可以写为：

$$H = \frac{p^2}{2m} + V_s(x) + \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m_j} + V_b(x, x_1, \cdots, x_N) \tag{8-91}$$

这里的 x、p 分别表示所研究系统的坐标和动量，$V_s(x)$ 是布朗系统的势能。而 x_j，p_j 则表示 $N \gg 1$ 时环境的微观自由度。式 8-91 右边的最后一项表示总的作用势，包括了系统与环境之间的耦合。为简单起见，我们将讨论限制于单一关系（慢）的状态变量 $x(t)$。例如，无磁场时的粒子的笛卡儿坐标，或 SQUID 中的约瑟芬生相位等等。我们注意到，在另外一些事例中（如酶的化学反应坐标，几何构型，或者分子的一些其他内自由度）对应的慢关系的状态变量 $x(t)$ 通常是广义坐标；类似的，快的热浴自由度 x_j 亦是广义坐标。实际的动能形式要远比式 8-91 中的动能项的形式复杂得多，而相应存在的势能中，区分研究的“真实系统”与“环境加系统热浴耦合”并不是十分有意义的。在所有的这些讨论中，广义的线性响应仍然有效。

由于环境自由度的存在，使得哈密顿式 8-91 的形式十分复杂，因此要想法消去环境自由度变量，以简化复杂的哈密顿形式。首先，使用相应的运动方程的形式解，形式为 $x(t)$，对应了 $t=0$ 时的初始条件：$\phi_0 = (x_1(0), p_1(0), \cdots, x_N(0), p_N(0))$。或者说，能写出形式解 $x_j(t, [x(t')], \phi_0)$，$t' \in [0, t]$，这个解是时间 t、初始条件 ϕ_0、动力学函数 $x(t')$ 的函数（当然在此并未给出动力学函数的形式）。将解的形式带入系统 $x(t)$ 的运动方程，得到等价的牛顿动力学方程的结构：

$$m\ddot{x} = f(t, [x(t')], \phi_0) \tag{8-92}$$

除了特别的谐振子热浴以外，在大部分情形，直接的解析表达式 $f(t, [x(t')], \phi_0)$ $f(t, [x(t')], \phi_0)$ 不能够得到。因为这需要解出多维的混沌动力学方程的解析解 $x_j(t, [x(t')], \phi_0)$，$t' \in [0, t]$ 以及包含了平衡态统计动力学的推导。对于特别情形，在我们考虑环境是平衡态热浴时，统计动力学的原则也就自然引入。也就是说，我们假设系统的初始条件是任意确定的值 $x(0)$、$p(0)$，热浴的初始状态 ϕ_0 是满足规范概率分布的随机子样。规范概率分布为 $P(\phi_0) \propto \exp[-H(x(0), p(0), \phi_0)/k_b T]$，对应的物理结构是“超热浴”，或者说弱耦合热浴。这个分布可以由系统动力学方程式 8-92 导致的随机过程在环境的初始条件下获得（拉格朗日方程求解）。引入关于初始条件平均的符号：

$$f(x(t), t, [x(t')]) = \langle f(x(t), t, [x(t')], \phi_0) \rangle \tag{8-93}$$

我们可以分解式 8-92 右边为三项之和：

$$m\ddot{x} = -V'(x(t)) - h(x(t), t, [\dot{x}(t')]) + g(x(t), t, [\dot{x}(t')], \phi_0) \tag{8-94}$$

上式中右边第一项由系统的瞬时状态所确定，第二项由系统经历的历史所确定，第三项是微观结构，产生随机过程的动力学。以上三项定义为如下形式：

$$V'(x(t)) = -\bar{f}(x(t),t,[x(t') = x(t)]) \tag{8-95}$$

$$h(x(t),t,[\dot{x}(t')]) = -\bar{f}(x(t),t,[x(t')]) + \bar{f}\{x(t),t,[x(t') = x(t)]\} \tag{8-96}$$

$$g(x(t),t,[x(t')],\phi_0) = f(x(t),t[x(t')],\phi_0) - \bar{f}\{x(t),t,[x(t')]\} \tag{8-97}$$

式中，$[x(t') = x(t)]$ 表示对于所有的时间 $t' \in [0,t]$，函数 $x(t')$ 保持相同的值 $x(t)$；应该理解为形式函数的自变量，而不是实际系统动力学的真实解。更进一步，式 8-96 左端的修正函数变量 $[\dot{x}(t')]$ 被证明是恰当的，实际上可以根据已知的 $x(t)$ 和 $[\dot{x}(t')]$ 来构造任意的函数 $x(t')$，$t' \in [0,t]$。还应该注意到，随机量 ϕ_0 源于噪声，其平均值为零。

对于 $x(t') = x(t)$，热浴保持初始的标准概率分布和根据式 8-91 中的势而得到式8-92 右边的力的表示。从式 8-93 和式 8-95 我们可以推断出作用势所具有的形式为：

$$V(x) = V_s(x) - k_B T\ln\int\prod_{j=1}^{N}\exp\{-V_b(x,x_1,\cdots,x_N)/k_B T\} \tag{8-98}$$

在一般情况下，系统的势垒通过消除环境自由度被重整化，扮演了类似于自由能的角色而不是位能。然而，如果势 $V_b(x,x_1,\cdots,x_N)$ 是变换不变的，也就是说对于任意的 Δ，均有 $V_b(x,x_1,\cdots,x_N) = V_b(x+\Delta,x_1+\Delta,\cdots,x_N+\Delta)$，那么式 8-98 重整化归结为无关的附加常数。

到目前为止，所有形式的操作仍然是严格的，但最终要关于方程式 8-96 的摩擦项做了两个近似。首先，关于 $\dot{x}(t')$ 展开函数 $h(x(t),t,[\dot{x}(t')])$。考虑 $h(x(t),t,[\dot{x}(t') = 0]) = 0$，则主要阶的近似为：

$$h(x(t),t,[\dot{x}(t')]) \simeq \int_0^t \frac{\delta h(x(t),t,[\dot{x}(t') = 0])}{\delta \dot{x}(s)}\dot{x}(s)\,\mathrm{d}s \tag{8-99}$$

其次，直接使用假设：与环境相比相关的状态变量 $x(t)$ 变化缓慢，因此对于所有的 s 均有 $\dot{x}(s) \simeq \dot{x}(t)$。还进一步看到，在相同的近似中，所保留下来的积分不再直接依赖于时间 t。可以近似地得到一般的摩擦项的形式：

$$h(x(t),t,[\dot{x}(t')]) \simeq \gamma(x(t))\dot{x}(t) \tag{8-100}$$

至于忽略掉的上式中右边的修正项，不能无条件地附加为零。要忽略掉这些项，就必须修正平衡环境，这就要导致热平衡的破坏，从而违背了热力学第二定律。这种缺陷只能够通过相应调整式 8-97 的涨落来修正。也就是说沿着涨落耗散和线性响应这条线索，可以表现出式 8-94、式 8-100 的特殊结构。这种特殊结构对应着需要热平衡环境的动力学（对应热力学第二定律），唯一地确定了表现于式 8-94 中经过适当调整的涨落的所有的统计性质。此外，在布朗粒子的动力学中，无偏的高斯白噪声是必须的（当然也可以是其他类型的噪声）。高斯白噪声的关联是满足于涨落耗散定理的：

$$\langle\xi(x(t),t,[x(t')],\phi_0)\xi(x(s),s,[x(s')],\phi_0)\rangle = 2\gamma(x(t))k_B T\delta(t-s) \tag{8-101}$$

式中，$\gamma(x(t))$ 可以看作是热力学环境对系统的耦合强度。

如果势 $V_b(x,x_1,\cdots,x_N)$ 是变换不变的，那么不仅式 8-98 中势的重整化为无关的附加常数，而且关联到空间的摩擦系数 $\gamma(x(t))$ 消失。在过阻尼情形下，$m \to 0$，因此回复到无

扰动的工作模式8-67、式8-70。对于典型的小系统，忽略惯性项的过阻尼模型是很好的近似。但是，也有例外。例如SQUID系统中，过阻尼极限和有限的惯性描述了真实的实验环境。

如果式8-67中的周期势和热力学环境具有不同的物理原点，那么势$V_b(x,x_1,\cdots,x_N)$的变换不变以及不依赖于x的系统-热浴耦合γ就自然地产生。对于具体的事例，假定不能丢掉新的基本效应，应该把注意力集中在与变量无关的摩擦系数γ上。

在迄今为止的讨论中，一直存在一个基本的假设，它清楚地表现为特征时间的标度控制了"慢"系统变量和其他的环境变量，具体的结论是无记忆的摩擦力和无关联的热力学涨落（白噪声）。然而，还存在着不能实现这种假设的物理系统。一种可能的原因是人们一直没有注意到相关的慢状态变量和将高维矢量$x(t)$的计算简化为低维进行。此外，在一些情形中，$x(t)$的维度会变得很高，以至于保持记忆摩擦和关联噪声会变得更加方便。把讨论限制于$V_b(x,x_1,\cdots,x_N)$具有变换不变性的情形，则式8-99就有一般的形式：

$$h(x(t),t,[\dot{x}(t')]) = \int_{-\infty}^{t} \gamma^0(t-s)\dot{x}(s)\mathrm{d}s \tag{8-102}$$

在此，为了定义微分方程式8-94的唯一解，假设对于$t \leqslant 0, \dot{x}(t) = 0$。因此积分下限可以扩展到$-\infty$。类似地，在方程式8-101中，假设了热平衡也就意味着方程式8-94中的热力学涨落为无偏的高斯白噪声，其关联满足涨落耗散定理的形式：

$$\langle \xi(x(t),t,[x(t')],\phi_0)\xi(x(s),s,[x(s')],\phi_0)\rangle = \gamma^0(|t-s|)k_BT$$

注意，这里的顶三角号表示无量纲标度。

应该假定，在长时近似下，朗之万方程式8-94导致了正确的平衡分布：$P(x,p) \propto \exp\left\{-\left[\dfrac{p^2}{2m}+V(x)\right]k_BT\right\}$，这个分布独立于$\gamma(x),\gamma^0(t)$的选择。特别地，这个分布严格地等于没有做任何近似的原始系统式8-95～式8-97的稳定态的结果。

8.2.5 非平衡扰动

在条件$f(t)=0,y(t)=0,F=0$下的"非扰动"平衡系统式8-67具有两类可能的主要扰动。第一类扰动本质上是方程式8-67中的外力F，也即是通过系统x被移动一个空间周期L后获得（损失）能量。例如，作用于真实布朗粒子的均匀力，或者当状态变量x作为相空间中的过程描述时所体现出的角动量类型的扰动。无偏的时间关联部分的扰动来源于倾斜力$y(t)$，而系统的部分则来自于静力F。第二种类型的可能扰动直接影响到系统变量x，但在x被改变一个周期后，并不导致能量的改变。例如，在均匀电磁场中的具有旋转自由度的电偶极子。

另一种选择的扰动，并不直接影响到状态变量x，而是涉及到相应的周期势中的物理机制，这一类扰动产生于"闪烁势"$V(x,f(t))$。也有一些系统x的"内自由度"被激发出来，这些内自由度修改了周期势的影响，或者说周期势本身可以被扰动所影响。例如，电场可以改变其内的电荷分布（中性布朗粒子的电极化）。根据系统的细节，三种基本类型（涨落、反常输运、真实输运势）或者取单一的形式，或者复合为倾斜棘轮。不同类型的扰动可以通过外场被应用于实验。

对于随机的扰动$f(t)$、$y(t)$，我们已经假设定态的、独立变量的统计性质。至于热噪声，实际上假设了热浴的“巨大”特征，使得其基本性质不被“小”系统所影响。在方程式8-67中隐含了更强的假设，忽略了$f(t)$或$y(t)$的热浴背景耦合机制（作用耦合），类似于平衡态$\xi(t)$热浴耗散机制。这意味着这种形式热浴的耦合是十分微弱的，而且热浴（高激发态）是远离具有确定温度T的$\xi(t)$热浴所对应的平衡态。尽管相应的背景耦合效应被忽略，涨落$f(t)$、$y(t)$的效应仍然是值得重视的。如果$f(t)$、$y(t)$是系统产生的周期势，那么在式8-67模型中背景耦合效应也被忽略。

在所有的各种事例中，即使在长时近似下，系统仍然不能够达到平衡态：或者是由于持续的周期扰动，或者是第二热浴偏离了平衡，或者是虽然平衡，但是系统、热浴的温度不同。

8.2.6 超对称

超对称的势函数定义为：(1) 设有势函数$V(x, f(t))$，对于任给的变量增量$\Delta x, \Delta t$，ΔV和任意的变量x、t均满足：$-V(x, f(t)) = V(x+\Delta x, f(t+\Delta t)) + \Delta V$，则称$V(x, f(t))$是具有周期函数$f(t)$超对称势函数。(2) 如果$f(t)$是随机过程，对于任意的$x$，当$-V(x, f(t))$和$V(x+\Delta x, f(-t)) + \Delta V$具有相同的统计性质则称$f(t)$是超对称的（对应稳态过程）。(3) 对于静态的势，$f(t)=0$，当任意的x均使得关系$-V(x) = V(x+\Delta x) + \Delta V$成立，则称静态的势$V(x)$是超对称的。注意，虽然可以适当选择变量$t$、$V$的原点，使得$\Delta t = 0$，$\Delta V = 0$，但是对于$\Delta x$却不可能。实际上，如果$L$是$V(x, f(t))$的基本周期，也就是存在最小的数$z = L > 0$，使得$V(x+z, f(t)) = V(x, f(t))$；则对势$V(x, f(t))$实施两次超对称变换，即有$V(x, f(t)) = V(x+2\Delta x, f(t))$，相比较，则有$\Delta x = L/2$。因此超对称中的空间周期变量不能为零。超对称的标准因此可以象征性地表示为周期和随机量的形式函数关系：

$$-V(x, f(t)) \doteq V(x+L/2, f(-t)) \tag{8-103}$$

关于驱动$y(t)$的超对称，可以作类似的定义：对于任意的t和给定的Δt，且Δt通常可以变换为零（任意小），如果周期性函数$y(t)$满足$-y(t) = y(-t+\Delta t)$，则称$y(t)$是超对称的。而对于随机过程的$y(t)$，如果$-y(t)$和$y(-t)$等价，则称$y(t)$是超对称的。或者说，周期和随机过程$y(t)$的超对称的含义是宇称时间不变性：

$$-y(t) \doteq y(-t) \tag{8-104}$$

以上所引入的超对称，在无驱动情形($f(t) \equiv 0, y(t) \equiv 0, F = 0$)，可与超对称的量子力学相联系。其基本思想是将无驱动的福克—普朗克方程变换为薛定谔方程，用超对称势代替福克—普朗克方程中的势。

至此，可以更全面地总结出在驱动$y(t)$、扰动$f(t)$以及外力F作用下的随机动力学式8-67、式8-68产生流的条件。引入$z(t) = x(-t) + L/2$，根据解析函数的性质，可以推断$\dot{z}(t) = -\dot{x}(-t)$；也就是说稳定态的平均流具有关系$\langle \dot{z} \rangle = -\langle \dot{x} \rangle$。在此，由于使用了唯一确定和定态的随机过程式8-67、式8-68，而该微分方程关于时间反演对称，因此时间逆向的动力学不会造成任何麻烦；特别地，噪声$-\xi(-t)$统计地等价于$\xi(t)$。另一方面，如果$V(x, f(t))$和$y(t)$是超对称的，满足式8-103、式8-104，则$z(t)$满足动力学式8-67，

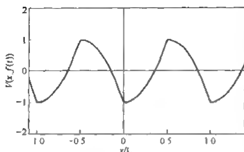


图 8-16

等价于 $x(t)$。由于流的自平均性质式 8-70，直接得到 $\langle\dot{z}\rangle = \langle\dot{x}\rangle$。根据这两种情况所得的结论可以推论出此情形的流 $\langle\dot{z}\rangle = -\langle\dot{x}\rangle = \langle\dot{x}\rangle = 0$。也就是说，如果势 $V(x, f(t))$ 和驱动 $y(t)$ 是超对称的，满足于式 8-103、式 8-104，那么，平均流必为零。

图 8-16 描述了一类典型的超对称势的图像，在自然单位条件下的超对称势 $V(x, f(t))$ 的函数图像。此处对任意的 $f(t)$ 取了确定值。其函数形式满足超特征标准式 8-103、式 8-104。这一类势函数的一般形式可以写为：

$$V(x, f(t)) = \sum_{n=1,3,5} \alpha_n(f(t))\cos\left(\frac{2\pi nx}{L} + \Psi_n(f(t))\right) \tag{8-105}$$

而且 $f(t)$ 具有时间反演不变性：

$$f(-t) \hat{=} f(t)$$

注意，由于在傅里叶余弦级数中增加了 $\Psi_n(f(t))$ 因子，而且傅里叶系数亦是 $\Psi_n(f(t))$ 的函数，因此对于不同的时间因子 $f(t)$（涨落），式 8-105 所描述的超对称函数不仅形式不同，而且极值的区域亦不同。

另一类超对称势可以通过求平均而获得：

$$V(x, f(t)) = V_+(x, f(t)) + V_-(x, f(t)) \tag{8-106}$$

$$V_\pm(x, f(t)) = \frac{V(x, f(t)) \pm V(x, -f(t))}{2} \tag{8-107}$$

即将势划分为关于 $f(t)$ 对称和反对称的两部分：

$$V_\pm(x, -f(t)) = \pm V_\pm(x, f(t)) \tag{8-108}$$

因此，构成超对称势的充分条件则可以写为：

$$V_+(x, f(t)) = \sum_{n=1,3,5} \alpha_n(f(t))\cos\left(\frac{2\pi nx}{L} + \Psi_n(f(t))\right)$$

$$V_-(x + L/2, f(t)) = V_-(x, f(t)) \tag{8-109}$$

最简单的例子是，给定超对称的 $f(t)$ 和势 $V(x, f(t))$：

$$V(x, f(t)) = V_1(x) + V_2(x)f(t) \tag{8-110}$$

这里 $V_1(x)$ 是静态的超对称势（与方程式 8-105 和图 8-16 相比较），$V_2(x)$ 是以 $L/2$ 为周期的任意的函数。或者说，势 $V_+(x, f(t))$ 是独立于 $f(t)$ 的，而 $V_-(x, f(t))$ 则关于 $f(t)$ 是线性的。

关于驱动 $y(t)$ 的超对称性条件，可以做以下讨论。如果 $y(t)$ 是周期性的，那么超对称性的条件式 8-104 可以表示傅里叶表示的一般形式：

$$y(t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \sin(2\pi nt/\Re) \tag{8-111}$$

典型的超对称驱动 $y(t)$ 如图 8-17 所示。

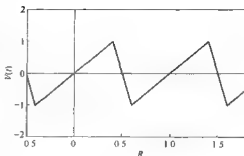


图 8-17

关于随机驱动，对于所有整数 $n \geqslant 1$ 以及所有的时间序列 t_1, t_2, L, t_n，我们可以把式 8-104 写为如下形式：

$$\langle y(t_1), y(t_2), \cdots, y(t_n) \rangle = (-1)^n \langle y(-t_1) \times y(-t_2) L y(-t_n) \rangle \tag{8-112}$$

注意，驱动 $y(t)$ 所具有的对称不外乎这三种情形：点对称、超对称、时间反演不变，若具有其中的两种，则必然隐含了第三种。

有一些由于超对称性而不产生流的情况需要加以说明。主要的例子是倾斜棘轮（$f(t) = 0$），具有图 8-16 所示的超对称势以及图 8-17 所示的周期驱动，自然单位（无标度）下的超对称的 $\Re$ 周期驱动的典型情况。或具有对称分叉噪声，昂斯坦—乌伦贝克噪声，对称的泊松短噪声。另一方面，对称的但是非超对称的势结合了超对称但非对称的驱动通常产生有限流。

在对称性条件下，具有周期性驱动的倾斜势（例如摇摆棘轮和反对称倾斜棘轮）的概况如图 8-18 所示，在自然单位下，具有势 $V_i(x)$ 和周期性驱动 $y_i(t)$ 的倾斜棘轮的对称性考虑概况。$i=1$：对称的而且超对称；$i=2$：对称但非超对称；$i=3$：超对称但非对称；

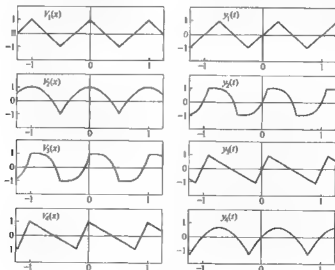


图 8-18

$i=4$：既不对称，也不超对称。

对于同时是对称或超对称的任意势与任意驱动的组合，粒子流为零；不产生棘轮效应。而其他类型的势和驱动的组合通常要产生有限的流。为了得出清晰的基本特征，在图中选择了非光滑势 $V(x)$ 和驱动 $y(t)$，并且限制驱动 $y(t)$ 为时间的周期函数。

只要 $V(x,f(t)),y(t)$ 是超对称的，则 $\langle\dot{x}\rangle=0$ 的性质是不变的，即使摩擦系数 γ、温度 T 以及驱动 $y(t)$ 幅度、特征时间标度等发生改变。与流逆转情形相比较，这里的 $\langle\dot{x}\rangle=0$ 并不需调整模型参数。

8.2.7 流逆转的修正

假设两个势 $V_i(x,f(t)),(i=0,1)$，在参数 $\mu=\mu_0$ 时，形成相反的流 $\langle\dot{x}\rangle$。因此，我们可以构建第三个势，书写为 $V_{\lambda 0}(x,f(t))$，该势具有如此性质：流 $\langle\dot{x}\rangle$ 作为参数 μ 的函数，在指定的参考值 μ_0 处表现出了反转。实际上，我们构建如下的势函数：

$$V_\lambda(x,f(t))=\lambda V_1(x,f(t))+(1-\lambda)V_0(x,f(x)) \tag{8-113}$$

式中，参数 $\lambda\in[0,1]$。或者说，势 $V_\lambda(x,f(t))$ 将上面定义的在 $\mu=\mu_0$ 处产生相反流 $\langle\dot{x}\rangle$ 的两个势 $V_i(x,f(t)),(i=0,1)$ 光滑连接。因此，$V_\lambda(x,f(t))$ 在 $\mu=\mu_0$ 处出现了流向的逆转。这样的构造实际上默认了在 λ 连续变化时流 $\langle\dot{x}\rangle$ 地连续变化；并且存在一定的中间势 $V_{\lambda_0}(x,f(t))$（对应一个确定的 λ_0），相应的流为零。这样的假设并非特别，可以看到在式 8-67 中非零的热力学噪声是充分条件而非必要条件。因为流 $\langle\dot{x}\rangle$ 的符号是抵抗势 $V_i(x,f(t))$ 的变化，因此可以进一步地认为动力学式 8-67 中起作用的一般是势的梯度而非势的对称性、超对称性以及附属的对称性。或者说所处理的一般情形中，关于参数 μ 的流的函数表现出孤立的零点，或者是说在 $\mu=\mu_0$ 出现了真实的流的逆转。

如果假设的两个势 $V_i(x,f(t)),(i=0,1)$ 在 $\mu=\mu_0$ 处形成两个相反方向流的条件不满足，则流在 μ_0 处也就不可能产生逆转。或者说所假设的条件是流逆转的充要条件。例如，如果驱动 $\gamma(t)$ 是对称的而温度 T 独立于变量 x，根据对称性的讨论可知 $V(x,f(t))$ 导致的流的方向与 $V(-x,f(t))$ 所导致的流的方向相反。因此我们可以选择 $V_0(x,f(t))=V(x,f(t))$ 作为产生流 $\langle\dot{x}\rangle\neq 0$ 的任意势，而将 $V_1(x,f(t))$ 看作是 $V(-x,f(t))$ 的修正。于是可以推论出对于 $\mu=\mu_0$ 将出现流的逆转。

也可以考虑将驱动 $y(t)$ 的一些特征性质作为变量以替换棘轮动力学式 8-67 中的固有成分（尤其是势函数中的成分）。如果存在两种特殊的驱动 $y_i(t),(i=0,1)$ 在参量 $\mu=\mu_0$ 处形成相反的流，则根据上面讨论的相同线索，至少存在一个 $\lambda\in(0,1)$，可以构造出另一个驱动 y_λ，其形式为：

$$y_\lambda(t)=\lambda y_1(t)+(1-\lambda)y_0(t) \tag{8-114}$$

于是方程式 8-114 所确定的驱动 y_λ 将出现流 $\langle\dot{x}\rangle$ 的零点，也就是说对于任意预期的参考参数值 μ_0，将出现流的逆转。例如，如果 $V(x,f(t))$ 是对称的（这里温度 T 取常数），那么反对称的 $y(t)$ 通常要产生流 $\langle\dot{x}\rangle\neq 0$，而 $-y(t)$ 则要产生相反方向的流。于是对于任意预期的参考参数值 $\mu=\mu_0$ 将产生流的逆转。由于 $y(t)$ 是典型的由外场所产生的

驱动，这样的离散图像是可以考虑用实验来研究的。

流逆转的修正方法暗示了，通常的粒子流的方向（甚至于粒子流的数量值）以复杂的方式依赖于棘轮势或驱动的结构细节。在这一方面，温度棘轮式 8-65 的主要的小周期 $\mathfrak{R}$ 行为是一个十分简单的例子。因此，关于流的方向性的启发式的解释和简单规则将使人十分兴奋。

以上对于流的逆转构造的本质描述采用了十分简单和普通的工具。然而，在此方法中没有其他控制参数能比参量 μ 更具体地以函数的形式关联到流。或者说还没有找到更具体的系统的物理参数来代替 μ。同样地，迄今为止还不能建立起功能如 $V_{\lambda_0}(x)$，$y_{\lambda_0}(t)$ 的复杂形式的函数。对称形式的流逆转以及实现流逆转的简单的势和驱动的更详细的分析预测是失效的。实际上，图 8-10 所描写的结果，仍然没有能够用上述构造方法直接得到。当然，近似的应用是较为合理的。

8.2.8 势垒隧穿极限

在此描述的所有棘轮类型中，当没有热力学噪声（$T=0$）时，所有的布朗粒子 $x(t)$ 在所有的时间内均被限制于空间周期的某一部分（通常为势能的谷点）。而当存在小量值的热力学噪声时（注意，当噪声很大时，$T\to\infty$，布朗粒子的动能远大于势垒高度，因此布朗粒子的热运动将淹没棘轮效应），由于热力学涨落，布朗粒子将穿过禁区。然而，这样的隧穿事件是十分稀少的；而且在布朗粒子从一个空间周期输运到临近的空间周期后，将在新的区域内停留很长一段时间。由于与粒子在两次输运之间的亚稳态所占用的时间相比较，粒子穿越所用的时间可以忽略，因此单位时间的输运概率可以用恒定速率来很好地近似描述。

如果向右的输运速率用 k_+ 表示，而向左的输运速率用 k_- 表示，则平均的粒子流满足于：

$$\langle\dot{x}\rangle = [k_+ - k_-] \tag{8-115}$$

式 8-42 就是一个直接的特例。使用输运的速率描述，影响扩散系数式 8-5 可以计算为如下的结果：

$$D_{\mathrm{eff}} = \frac{L^2}{2}[k_+ + k_-] \tag{8-116}$$

在温度 $T=0$ 时，如果输运存在，尽管很小，结论式 8-115、式 8-116 仍然成立。这可以作为倾斜棘轮（$f(t)\equiv 0$）在驱动 $y(t)$ 为弱高斯的一个具体例子。另一方面，真实的输运势棘轮即使在 $T=0$ 时也可以导致不可忽视的流，这显然不符合物理事实。由流和扩散系数的值，确定了穿越空间势阱或周期吸引子（体现在 $y(t)$、$f(t)$ 为时间的周期函数）的一定的速率。在这里，$y(t)$、$f(t)$ 是随机过程，由随机涨落导致的布朗粒子克服势垒的热力学行为，往往会出现随机共振的现象。如果用速率描述势垒的穿透问题是可能的，（即与时间标度的势垒涨落相比较，穿透输运是极少数事件），那么涨落势垒的穿透问题就可以转换为棘轮模型中流和扩散的确定问题。如果 $y(t)$、$f(t)$ 关于时间是周期的函数，而且周期 $\mathfrak{R}$ 是相当的长，则可与随机共振形成紧密联系。

布朗粒子逃逸涨落势或谐振子势的速率随着热噪声强度的减弱而按指数规律减小。同样地，速率比 k_+/k 既可以按指数规律减小，也可以按指数规律增加。或者说，在一定的

时间期间内，实际的逃逸输运仅仅发生在一个方向，而随机过程 $x(t)$ 则基本简化为无偏的泊松过程。这种无偏的类型是很清楚的弱噪声特征。随着热力学噪声的增加，随机轨道 $x(t)$ 表现出各向同性的可观的位移。

8.3 闪烁棘轮

闪烁棘轮的随机动力学图像可以用过阻尼的朗之万方程描述：

$$\gamma\dot{x}(t) = -V'(x(t), f(t)) + \xi(t) \tag{8-117}$$

式中，噪声 $\xi(t)$ 满足涨落耗散定理，而势函数满足周期性条件。更进一步地假设 $f(t)$ 是无偏的时间周期函数或者定态的随机过程。为简单起见，还假设无外场影响，即 $F=0$。

8.3.1 闪烁的快、慢极限

考虑一个任意无偏的随机过程 $f(t)$，$\langle f(t)\rangle = \langle f(0)\rangle = 0$；假设其定态的分布为 $\rho(f)$，其方差恒定 $\langle f^2(t)\rangle = \langle f^2(0)\rangle$。于是关联时间为：

$$\tau = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\langle f(t)f(s)\rangle \mathrm{d}t}{2\langle f^2(t)\rangle} \tag{8-118}$$

表征了在整个正实轴上变化的衰减的关联函数 $\langle f(t)f(s)\rangle = \langle f(t-s)f(0)\rangle$，可以证明相关时间 τ 是非负的。假设随机过程 $f(t)$ 可以写为：

$$f(t) = f^0(t/\tau) \tag{8-119}$$

式中，$f^0(h)$ 定义为关于时间 h 的无量纲的参考过程。过程 $f(t)$ 的统计性质单独依赖于参量 τ，虽然分布 $\rho(f)$ 是独立于 τ 的。式 8-77、式 8-80 所表示的分叉噪声和昂斯坦—乌伦贝克噪声就属于此类。

对于很小的特征时间 τ，噪声 $f(t)$ 变化很快，其强度趋于零。因此，对于 $\tau\to 0$ 的快闪烁极限，方程式 8-117 中的噪声效应将不存在，退回到 $\langle\dot{x}\rangle = 0$ 的费曼棘轮。类似地，对于相关时间 $\tau\to\infty$，噪声变化十分缓慢（慢闪烁），噪声强度近似为一常数 f(绝热近似)。对所有的确定值关于分布 $\rho(f)$ 平均后，得到 $\langle\dot{x}\rangle = 0$ 的结果，依然回到费曼棘轮。对于长或短周期 $\mathfrak{R}$ 渐进极限的周期函数 $f(t)$ 依然得到相同的 $\langle\dot{x}\rangle = 0$ 的结论，这种情况也可以扩展到一般的输运势棘轮。或者说，得出一般性结论：对于任意类型的闪烁棘轮，在快、慢闪烁极限下，粒子流将消失。

较小相关时间 τ 的定态随机过程 $f(t)$，将导致对渐进 $\langle\dot{x}\rangle = 0$ 的修正。无关联的高斯随机过程 $f(t)$ 使得随机过程 $V(x, f(t))$ 在确定的 x 点具有不变的平均值：

$$V_0(x) = \langle V(x, f(t))\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty}\rho(f)V(x,f)\mathrm{d}f \tag{8-120}$$

和不变的强度 $\int C(x,t)\mathrm{d}t$，这里的相关函数被定义为：

$$C(x,t) = \langle V'(x, f(t))V'(x, f(0))\rangle - [V_0'(x)]^2 \tag{8-121}$$

式中，$C(x,t)$ 的一种可选择形式是方程式 8-120 中的第二个等号，可以写为如下形式：

$$C(x,t) = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(f_1, f_2, t) V'(x, f_1) V'(x, f_2) \mathrm{d}f_1 \mathrm{d}f_2 \tag{8-122}$$

式中，$\rho(f_1, f_2, t)$ 是定态过程 $f(t)$ 的联合概率分布；也就是：

$$\rho(f_1, f_2, t) = \langle \delta(f(t) - f_1)\delta(f(0) - f_2) \rangle \tag{8-123}$$

根据福克—普朗克方程一章中关于流的讨论，由闪烁势的特性，可以得到流的一般表达式：

$$\langle \dot{x} \rangle = \frac{L}{\gamma^2 k_B T} \frac{\int_0^L V_0'(x)\mathrm{d}x \int_{-\infty}^{+\infty} C(x,t)\mathrm{d}t}{\int_0^L e^{V_0(x)/k_B T}\mathrm{d}x \int_0^L e^{-V_0(x)/k_B T}\mathrm{d}x} \tag{8-124}$$

注意，影响势 $V_0(x)$ 具有 L 周期。在 $T>0$ 和式 8-121 以时间按指数规律衰减的条件下，式 8-124 给出了小关联时间的 $f(t)$ 对于流 $\langle \dot{x} \rangle$ 的贡献。使用时间无量纲标度的式 8-119形式，可以推断出：

$$\int_{-\infty}^{\infty} C(x,t)\mathrm{d}x = \tau \int_{-\infty}^{+\infty} \hat{C}(x,h)\mathrm{d}h \tag{8-125}$$

式中，$\hat{C}(x,h)$ 的定义如式 8-121 所示，但式中的 $f(t)$ 用 $\hat{f}(h)$ 代替，因此式 8-125 中右边的积分与 τ 无关。或者说渐进的流式 8-124 随相关时间线性增长。

对于较大的特征时间 τ，类似地得到绝热近似下 $\langle \dot{x} \rangle = 0$ 的主要修正。但是这种修正将导致取决于噪声结构细节的复杂的表示形式。

8.3.2 闪烁棘轮的构造

8.3.2.1 开关棘轮

最简单的闪烁棘轮为开关棘轮。对开关棘轮的研究起源于 20 世纪 80 年代末，其理论框架形成于 20 世纪 90 年代初。根据开关棘轮的理论框架构建的棘轮模型所预测的棘轮效应已被实验所证实。为简单起见，开关棘轮可用过阻尼朗之万方程描述：

$$\gamma \dot{x}(t) = -V'(x(t))[1 + f(t)] + \xi(t) \tag{8-126}$$

这里的势 $V(x)$ 是空间周期且反对称的棘轮势。函数 $f(t)$ 限制取值为 ± 1，则势的作用因子在 $f(t)$ 的调制下表现出了开、关的特征。

最简单的势 $V(x)$ 在一个周期中具有一个最小和最大值。在此要求所形成的势垒高度远大于 $k_B T$，且周期函数 $f(t)$ 处于开状态的时间要长于处于关状态的时间。开关势的这些特征可以全部归结于图 8-7 的表示。根据图 8-7、图 8-13、图 8-14 可以定性地分析流的方向。如果 $V(x)$ 中同一周期的最小值是处于最大值的左边，则同一周期势中向右的粒子流大于向左的粒子流，平均来看，将形成正方向（向右）的粒子流。相应地，如果 $V(x)$ 关于原点对称反演，势的极大和极小位置与前面的恰好相反，则形成相反方向（向左、负方向）的流。对流的定量分析，得到近解析的误差函数，不得不采用数值解法求解。类似地，可以根据方程式 8-71 计算出影响扩散系数（由于摩擦系数 γ 的存在，在初始 delt 函数分布条件下布朗粒子在时间 t 后将产生平均位移 $\langle \dot{x} \rangle t$；根据方程式 8-73 计算出标准偏差 $\sqrt{2D_{\text{eff}}t}$（在时间足够长时将其分离出来）。对于一般形式的势 $V(x)$ 和驱动 $f(t)$，情况

将变得十分复杂。

8.3.2.2　涨落势棘轮

涨落势棘轮是闪烁棘轮的另外一种类型。涨落势棘轮的数学描述仍然和方程式 8-126 形式相同；本质的不同之处在于幅度修正因子 $f(t)$ 不再局限于 ±1，而是满足 $f(t) \in [-1, +1]$。于是式 8-126 中的闪烁势的幅值在两个极值之间随机变化，但形状不变。在这里，开关棘轮仅仅是闪烁势取极值的一种特例。

对于反对称的周期势 $V(x)$，在每一个空间周期中至少存在一个极点 $x(t)$，使得 $V'(x(t)) = 0$。根据方程式 8-126 所描述的动力学特征可知，如果没有热力学噪声 $\xi(t)$ 的存在，布朗粒子将不可能通过该极点。或者说，在过阻尼的闪烁势棘轮中，热力学噪声是粒子流之源、闪烁势棘轮的另一个必要条件是空间周期势必须为反对称势。通常情况下，闪烁棘轮势的理论构造均为反对称周期势和对称驱动的结合。

在闪烁势棘轮中，高斯涨落势（也就是具有高斯噪声关联的昂斯坦-乌伦贝克过程式 8-78、式 8-80）占有极重要的地位。如果热力学噪声和噪声驱动的势垒涨落足够弱，则相邻势阱之间的布朗粒子的输运就趋于零，此时的随机共振效应将有突出的表现。

如果通常的闪烁势 $V(x, f(t))$ 的形式为 $f(t)$ 的线性函数，得到涨落势棘轮。于是可以构造关于 $\tau \to 0$ 的标度，也就是在 τ 变量条件下，保持噪声强度 $\int \langle f(t)f(0) \rangle \mathrm{d}t$ 不变。这种在白噪声极限 $\tau \to 0$ 下的所谓恒定强度标度可以理解为噪声 $f(t)$ 的近似的极限行为。这种白噪声极限依赖于噪声 $f(t)$ 的精细结构。考虑恒定强度（独立于 τ）的昂斯坦-乌伦贝克噪声：

$$Q = \frac{\sigma^2}{\tau} \tag{8-127}$$

即要求方差 σ^2 直接依赖于 τ。或者说噪声 $f(t)$ 的相关性式 8-78 可以写为如下形式：

$$\langle f(t)f(s) \rangle = 2Q\delta_\tau(t-s) \tag{8-128}$$

这里的 delt 函数定义为：

$$\delta_\tau(t) = \frac{1}{2\tau}e^{-|t|/\tau} \tag{8-129}$$

体现了 $\tau \to 0$ 的性质。

虽然 $f(t)$ 的选择没有什么实际的关系，却使得具有真实结构的很多有趣的特征在棘轮模型中产生。事实上，耦合强度为 $V'(x(t))$ 的依赖于系统状态 $x(t)$ 的乘性噪声 $f(t)$，使得噪声恒定强度标度的白噪声极限 $\tau \to 0$ 难以捉摸。主要的原因是 $\tau \to 0$ 的极限并没有联系到无量纲质量极限 $m^0 \to 0$ 和 $\Delta t \to 0$ 极限；这是由于我们首先考虑了极限驱动时间周期极限 $\Delta t \to 0$ 和无量纲质量极限 $m^0 \to 0$，尔后才涉及到短特征时间极限 $\tau \to 0$。体现加性热力学噪声 $\xi(t)$ 的动力学式 8-126 并不产生这些困难。因此要设法将乘性噪声转换为加性噪声来讨论。为了这个目的，我们把式 8-68 中的 $\delta(t)$ 函数的替换为式 8-129 中的 $\delta_\tau(t)$ 形式，并且延迟一个极限时间 $\tau \to 0$。于是布朗粒子的动力学式 8-126 成为彼此独立的、无偏的两部分之和，即 $\delta_\tau(t)$ 关联的高斯噪声 $-V'(t)f(t)$ 和热力学噪声 $\xi(t)$ 之和。这里的 $\xi(t)$ 是统计等价于单一的无偏的高斯乘性噪声 $\xi_\tau(t)$。将如此代换的朗之万方程式 8-126 变形为：

$$\dot{x}(t) = -\frac{V'(x(t))}{\gamma} + g(x(t))\xi_t(t) \tag{8-130}$$

$$g(x) = \sqrt{\left[\frac{k_B T}{\gamma} + Q\left(\frac{V'(x)}{\gamma}\right)^2\right]} \tag{8-131}$$

这里的噪声关联为：

$$\langle \xi_t(t)\xi_t(s)\rangle = 2\delta_t(t-s) \tag{8-132}$$

辅助变量的平均为：

$$y(x) = \int_0^x \frac{\mathrm{d}\bar{x}}{g(\bar{x})} \tag{8-133}$$

辅助变量满足统计随机动力学：

$$\dot{y}(t) = -\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}y}\phi(x(y(t))) + \xi_t(t) \tag{8-134}$$

上式中 $x(y)$ 为式 8-133 $y(x)$ 的反函数，显然应该存在；$\phi(x(y(t)))$ 定义为：

$$\phi(x) = \int_0^x \frac{V'(\bar{x})}{\gamma g^2(\bar{x})}\mathrm{d}\bar{x} \tag{8-135}$$

对式 8-134 应用白噪声极限，得到对应的福克—普朗克方程：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(y,t) = \frac{\partial}{\partial y}\left\{\left[\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}\phi(x(y))\right]P(y,t)\right\} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}P(y,t) \tag{8-136}$$

概率密度函数 $P(y,t)$ 和 $P(x,t)$ 之间有下述关系：

$$P(x,t) = \int_{-\infty}^{+\infty}\delta(x - x(y))P(y,t)\mathrm{d}y = \frac{P(y(x),t)}{g(x)} \tag{8-137}$$

将上式 8-137 代入式 8-136，得到关于 $P(x,t)$ 的福克—普朗克方程。根据福克—普朗克方程关于流的讨论，得到白噪声近似下的流的表达式：

$$j(x,t) = -\left\{\frac{V'(x)}{\gamma} + g(x)\frac{\partial}{\partial x}g(x)\right\}P(x,t) \tag{8-138}$$

类似于式 8-35 的计算，得到稳定态的简并概率密度分布：

$$p^{st}(x) = \mathrm{N}\,\frac{e^{-\phi(x)}}{g(x)}\int_x^{x+L}\frac{e^{\phi(y)}}{g(y)}\mathrm{d}y \tag{8-139}$$

上式中的归一化常数 N 由简并概率密度的归一化条件式 8-23 所确定，并由式 8-26 得到粒子流的形式：

$$\langle\dot{x}\rangle = L\mathrm{N}\left[1 - e^{\phi(L)-\phi(0)}\right] \tag{8-140}$$

由上式可以看出，流的符号完全由 $\phi(L) - \phi(0) = \phi(L)$ 的符号所确定（因为 $\phi(0) = 0$）；当且仅当 $\phi(L) = \phi(0) = 0$ 时，粒子流为零。以上的结论是在无势涨落（或对称势）条件下得到的。在其他条件下，尽管仅有白噪声作用，将会出现非 0 流 $\langle\dot{x}\rangle \neq 0$。

通过观察动力学方程式 8-134 可以得到定性的结论：当且仅当 $\phi(L) = 0$ 时，影响势式 8-135 $\phi(x(y))$ 关于 y 是周期函数，形成费曼棘轮效应，对应 $\langle\dot{y}\rangle = 0$；如果 $\phi(L) \neq 0$，

得到倾斜的费曼棘轮，导致了流 $\langle \dot{y} \rangle$，其符号与 $\phi(L)$ 的符号相反。类似于 $\dot{x}$ 的系统平均 $\langle \dot{x} \rangle$（等价于单一实际过程的时间平均），得到辅助变量 y 所描述的流的平均：

$$\langle \dot{y} \rangle = \frac{\langle \dot{x} \rangle}{L} \int_0^L \frac{\mathrm{d}x}{g(x)} \tag{8-141}$$

很显然，$\langle \dot{y} \rangle$ 的符号与 $\langle \dot{x} \rangle$ 的符号相同。我们需要说明，式 8-141 所描述的严格关系对于任意的噪声（不一定是高斯白噪声）均成立。

作为例子，考虑在一个周期内有三个连续行进的线性段的分段线性势，该分段线性势的斜率特征为：

$$\left.\begin{aligned} V'(x) &= -1 \quad (-2 < x < 0) \\ V'(x) &= \lambda \quad (0 < x < 1) \\ V'(x) &= 2 - \lambda \quad (1 < x < 2) \end{aligned}\right\} \tag{8-142}$$

这里的 $\lambda \in (0,2)$ 是可以任意选择的参数。因此，势 $V(x)$ 在 $x=0$ 处具有最小值，最大值处于 $x = \pm 2$ 势垒高度为 2，在此采用了无量纲标度 $\Delta V = 2, \gamma = k_B = 1$。将长度为 4 的分段线性势实施数学延拓即得到连续的周期势。于是，由式 8-135 得到标度势：

$$\phi(L) = \frac{2Q(1-\lambda^2)[Q\lambda(2-\lambda) - 3T]}{(T+Q)(T+Q\lambda^2)(T+Q(2-\lambda)^2)} \tag{8-143}$$

对于 $\lambda = 1$，正是前面所预料到的 $\phi(L) = 0$ 导致流 $\langle \dot{y} \rangle = 0$。而对于任意的 $\lambda \neq 0$，$\phi(L)$ 在 $Q = 3T/(\lambda(2-\lambda)^2)$ 处改变符号。此处的流 $\langle \dot{x} \rangle$ 无论是作为 T 的函数还是作为 Q 的函数，在此将发生逆转。需要说明，在分叉噪声作用下的锯齿棘轮势也会产生相似的流的逆转。

8.3.2.3 *滑移势棘轮*

闪烁势棘轮式 8-117 的另一个特殊形式是滑移势棘轮。滑移势棘轮的结构形式为：

$$\gamma \dot{x}(t) = -V'(x(t) - f(t)) + \xi(t) \tag{8-144}$$

在过阻尼极限下，环境的热力学涨落为无偏的高斯白噪声，其强度为 $2\gamma k_B T$。此外，$V(x)$ 是周期为 L 的空间周期势，但不一定是反对称的。如此一来，式 8-144 中的势的对于布朗粒子的影响将随 $f(t)$ 沿 x 轴而发生移动。这种移动过程 $f(t)$ 既可以是确定性的过程，也可以是随机性的过程。

为了便于描述，引入辅助变量：

$$y(t) = x(t) - f(t) \tag{8-145}$$

将其代入方程式 8-144，得到辅助变量所描述的滑移势棘轮的朗之万方程：

$$\gamma \dot{y}(t) = -V'(y(t)) - \gamma \dot{f}(t) + \xi(t) \tag{8-146}$$

由此，平均速度 $\langle \dot{x} \rangle$ 的最初问题演变为：

$$\langle \dot{x} \rangle = \langle \dot{f} \rangle + \langle \dot{y} \rangle \tag{8-147}$$

作为滑移势棘轮的最简单情形，将 $f(t)$ 考虑为确定性的函数，其最基本的形式为：

$$f(t) = ut \tag{8-148}$$

具有这种确定性影响势的滑移势棘轮，称为真实滑移势棘轮。真实滑移势的含义是：$V(x-f(t))$ 表示了势阱的周期序列沿着 x 轴以速率 u 移动。因此，动力学式 8-144 构造了在随机扰动条件下的螺旋泵装置或螺旋类型泵装置的基本工作原则。我们可以预测，布朗粒子 $x(t)$ 将被拖曳在滑移势阱的移动方向。应该注意到，应用确定性影响因子式 8-148 而得到的辅助变量的动力学式 8-146，描述了在"倾斜搓衣板"势中的过阻尼布朗粒子的运动。比较倾斜费曼棘轮的讨论结果如式 8-32 ~ 式 8-35 与真实滑移势的情况式 8-145 ~ 式 8-148，得到稳定态的平均速率的表达形式：

$$\langle \dot{x} \rangle = u - \frac{Lk_B T[e^{\gamma uL/k_B T} - 1]}{\gamma \int_0^L dx \int_x^{x+L} e^{\{V(y)-V(x)+(y-x)\gamma u\}/k_B T} dy} \tag{8-149}$$

上式较为复杂，但是还是可以看出除了 $u=0$ 或 $V'(x) \equiv 0$ 外，出现了典型的流 $\langle \dot{x} \rangle \neq 0$。这里出现了较为特别的情况：对于有限流的产生，势 $V(x)$ 的空间对称性破缺并非必要条件。同时对于有限流的形成，热力学噪声也并非必要。实际上，对于 $T \to 0$，从式 8-145 ~ 式 8-147 系统平均后直接得到：

$$\langle \dot{x} \rangle = \begin{cases} u - \dfrac{L}{\int_0^L \dfrac{1}{u + V'(x)/\gamma} dx}, \forall x \in [0, L], u + V'(x) \neq 0 \\ u \qquad\qquad\qquad\qquad 此外 \end{cases} \tag{8-150}$$

这样的确定性渐进行为，也显示出了有限温度 T 条件下的粒子流式 8-149 的基本特征：粒子流 $\langle \dot{x} \rangle$ 总是与滑移速率 u 具有相同的符号，流的模不会大于 u 的模。此外滑移势导致的流式 8-150 有两个基本的运动模式。首先是具有极大的滑移速率 u 的情况，此时布朗粒子与滑移势仅仅是松耦合，等价于自由布朗粒子的运动（或形象地称为漂浮于平静海平面的游泳者）。其次是滑移速率 u 较小的情形，这种情形的布朗粒子与滑移势呈强耦合（此时的布朗粒子的运动好比大海中的冲浪运动员）。在这两种运动模式中，粒子流 $\langle \dot{x} \rangle$ 均趋于零，但是在最大的 u 值处，出现了流 $\langle \dot{x} \rangle$ 的极大值。通过增加时间 t 的无偏的周期函数或定态的随机过程来补充式 8-148 中确定的滑移贡献，可以构造更一般类型的真实的滑移势棘轮。例如，在滑移势动力学式 8-146 中增加恒定的外力 $-\gamma u$，导致了倾斜棘轮机制。

滑移势棘轮动力学模型成功地应用于环形滑移光钳中的布朗粒子（水中 2μm 直径的聚合体球）的运动，理论预测和实验结果吻合良好。另一个重要的实验事实是半导体异质结构中的高频声表面波导致的单电子输运；当然这里的变量范畴是电子空穴对，而非简单的单一电子行为。滑移棘轮势的模型也可以应用到量子势阱中的光子输运的有关讨论。

8.3.2.4 变性的滑移势

通过修改式 8-148 中的驱动函数 $f(t)$ 的形式，得到所谓的变性滑移势棘轮：

$$f(t) = ut - \int_0^t \sum_{j=-\infty}^{\infty} n_j L\delta(t' - \tau_j) dt' \tag{8-151}$$

上式中求和的权重系数 n_j 既可以是决定性质的确定数，也可以是随机子样性质的整数

（亦正亦负）。从整体性质来看，绝大部分时间函数$f(t)$以恒定速率u变化；但是在特殊的时刻τ_j, $f(t)$以空间周期L的整数倍跳跃。这种产生跳跃的时刻假设服从时间序列$\tau_{j+1} > \tau_j$，其间隔既可以是规则的也可以是随机的。如此构造出来的$f(t)$函数将是无偏的时间的周期函数或者是平均为零的随机过程。或者说，长时间的平均符号$\langle \dot{f} \rangle$的意义可以扩展为：

$$\langle \dot{f} \rangle = \lim_{t\to\infty}\frac{f(t)}{t} = 0 \tag{8-152}$$

上式的意义是：在长时间条件下，式8-151中的非连续跳跃平衡掉了连续的变化ut。得到如此结论的条件是当且仅当下列方程成立：

$$\Re u\bar{n} = L \tag{8-153}$$

$$\bar{n} = \lim_{k\to\infty}\frac{1}{2k+1}\sum_{j=-k}^{k} n_j \tag{8-154}$$

$$\Re = \lim_{k\to\infty}\frac{1}{2k+1}\sum_{j=-k}^{k}(\tau_{j+1} - \tau_j) \tag{8-155}$$

在此假设了式8-155的求和式中的随机子样是独立同分布的。

在变性的滑移势中，一种最简单的形式是系数n_j选择恒为1，同时τ_j的序列变化为规则的间隔$\Re$。于是得到：

$$\tau_j = j\Re + \text{const} \tag{8-156}$$

而对于随机的跳跃时间间隔τ_j，最简单的情况是满足泊松分布：

$$P_n(t) = \frac{(t/\Re)^n}{n!}e^{-t/\Re} \quad (n = 0,1,2,\cdots,t \geqslant 0) \tag{8-157}$$

这里周期$\Re$等于$\tau_{j+1} - \tau_j$；在$(0, t)$时间间隔内产生了n次跳跃。

由于式8-151的驱动总是以空间周期L的整数倍跳跃而且势$V(x)$具有空间周期L；因此无论动力学方程式8-144如何，式8-151中$f(t)$的跳跃并不产生任何效应。或者说，真实的滑移势棘轮式8-144等价于变性的滑移势棘轮。因此真实滑移势棘轮中的关于流$\langle \dot{x} \rangle$的结果，在此依然成立。根据式8-147和式8-152，辅助变量的流$\langle \dot{y} \rangle$的情况与$\langle \dot{x} \rangle$的相同。利用方程式8-151，则辅助变量y的动力学方程式8-146中的$\dot{f}(t)$可以取如下形式：

$$\dot{f}(t) = u - \sum_{j=-\infty}^{\infty} n_j L\delta(t - \tau_j) \tag{8-158}$$

动力学方程式8-146、式8-158和式8-152可以得到接近解析的解。在式8-157特殊的泊松统计分布情形，随机过程式8-158被称为泊松短噪声。泊松短噪声的平均值为零，其关联函数为：

$$\langle \dot{f}(t)\dot{f}(s) \rangle = \frac{\overline{n^2}L^2}{\Re}\delta(t - s) \tag{8-159}$$

$$\overline{n^2} = \lim_{k\to\infty}\frac{1}{2k+1}\sum_{j=-k}^{k} n_j^2 \tag{8-160}$$

也就是说，短噪声关于时间是无关联的（白噪声）。因此我们得出关于变性滑移势棘轮的有关结论：表现出白短噪声（泊松短噪声）或无偏周期驱动和模拟的高斯白噪声的随机动力学式 8-146 方程等价于滑移势中或倾斜搓衣板势中的布朗粒子的运动，而且具有严格的解。

8.3.2.5　更具有一般性的复合棘轮势

通常情况下的棘轮结构均为多种简单棘轮的复合。首先考虑包含有几个滑移势的闪烁势棘轮。多个滑移势叠加后所得的势可以表示为：

$$V(x, f(t)) = \sum_j V_j(x - u_j t) \tag{8-161}$$

$$V_j(x + L_j) = V_j \tag{8-162}$$

注意，除非所有的势成分中的周期 L_j 是成比例的，否则式 8-161 中的势函数并非空间周期性的。

对于复杂的复合势，一般方法是进行近似简化处理：首先将所有单一组分势导致的流式 8-149 分别关于 $V(x)/\mathrm{k_B}T$ 展为泰勒级数，并取到主要的一阶项（这样的近似将构造出相应 $V(x)/\mathrm{k_B}T$ 的二阶项）；接着，将这些经过近似处理的具有不同周期 L_j，不同滑移速率 u_j 的势线性叠加。这意味着二阶项以后的叠加对于滑移势所体现出来的振幅无贡献，或者说贡献可以忽略。其最基本的原因是失谐的不同时间和空间周期的搭配组合仅仅导致了振荡混合项，而该项关于长时的平均为零。从这一思考线索出发，可以最终得到净流的表达式：

$$\langle \dot{x} \rangle = \sum_j u_j \left[\int_0^{L_j} \frac{V_j^2(x)}{(\mathrm{k_B}T)^2 L_j} \mathrm{d}x - \frac{\alpha_j}{\mathrm{e}^{\alpha_j} - 1} \int_0^{L_j} \frac{\mathrm{d}x}{L_j} \int_x^{x+L_j} \frac{V_j(x) V_j(y)}{(\mathrm{k_B}T)^2 L_j} \mathrm{e}^{\alpha_j (y-x)/L_j} \mathrm{d}y \right]$$

$$\alpha_j = \gamma u_j L_j / (\mathrm{k_B}T) \tag{8-163}$$

在此，假设方括号内的两项相对于最小整数是小量，也即 $V_j(x)/\mathrm{k_B}T$ 应该是小量，而 α_j 在系数中也不能太大。对于正弦滑移势的一般形式：

$$V(x, f(t)) = \sum_j A_j \sin\left(\frac{2\pi}{L_j}(x - u_j t) + \phi_j\right) \tag{8-164}$$

于是得到流的形式：

$$\langle \dot{x} \rangle = \frac{1}{2(\mathrm{k_B}T)^2} \sum_j u_j A_j^2 \left[1 + \left(\frac{L_j u_j \gamma}{2\pi \mathrm{k_B} T} \right)^2 \right]^{-1} \tag{8-165}$$

使用具有相反方向（符号相反）、不同模的速率 u_1, u_2，而且空间周期不同 $|L_1| \neq L_2$ 的滑移势，可以构造出具有两个不同振幅 A_1, A_2 的形似式 8-165 的流。很显然，该复合势所导致的流的方向无论温度 T 变化与否，均会随摩擦系数 γ 的变化而产生逆转。此外，单一的滑移势导致的输运中，热力学涨落并不是重要的；而在复合势所导致的输运中，热力学涨落（$\mathrm{k_B}T$）却是不可缺少的。

考虑两个具有确定相反方向的滑移势的线性组合，滑移驱动形式为 $f(t) = ut$，则得到由线性组合而得的滑移势：

$$V_\lambda(x, f(t)) = \lambda V_1(x + ut) + (1 - \lambda) V_0(x - ut) \tag{8-166}$$

这里的 λ 是一个控制参量，分立势 $V_0(x), V_1(x)$ 的空间周期可同，亦可不一样。一般性地选择 $V_0(x), V_1(x)$，根据前面的讨论可知必然存在一个确定的 λ_0，使得在参量 λ 发生变化时，在确定的 λ_0 点发生流的方向逆转。

复合滑移势的另一种特别的变形是一个定态的势与单一的滑移势的组合：

$$V(x, f(t)) = V_0(x) + V_1(x - ut) \tag{8-167}$$

如果两个势 $V_0(x), V_1(x)$ 中至少有一个是反对称的，而且其相对幅度选择合适，那么滑移势是可以将布朗粒子拖曳到一个方向。然而，如果滑移势的滑移方向相反 $u \to -u$，由于反对称势的原因，布朗粒子不能够再被拖曳到同一个方向。在小速率 u 情形，这种行为变得十分显然。

8.4 倾斜棘轮

考虑一维的过阻尼随机动力学方程（朗之万方程）：

$$\gamma \dot{x}(t) = -V'(x(t)) + y(t) + \xi(t) \tag{8-168}$$

这里 $V(x)$ 是周期为 L 的周期势。根据涨落耗散定理 $\xi(t)$ 是强度为 $2\gamma k_B T$ 的高斯白噪声。驱动 $y(t)$ 是周期为 $\mathfrak{R}$ 的无偏的时间周期函数，或者是独立于 $\xi(t)$、$x(t)$ 的无偏的定态随机过程。

根据居里原理，当系统永久地保持远离平衡态和空间的镜像不存在时，噪声导致了输运。噪声导致输运的条件在模型式 8-168 中，可以通过两条基本途径来满足：第一种途径是一个反对称的棘轮势 $V(x)$ 结合扰动 $y(t)$。这时的 $y(t)$ 是空间反演对称的。当 $y(t)$ 是随机过程时可归结于涨落力棘轮；如果 $y(t)$ 是时间的周期性的，则可归结于摇摆棘轮。第二种途径是空间对称的势 $V(x)$ 结合对称性破缺的 $y(t)$，称之为反对称倾斜棘轮。

如果扰动 $y(t)$ 相对于时间的变化是极其缓慢的，就形成了最简单的绝热环境。对于任意给定的时刻 t，粒子流的大小不变，就像倾斜费曼棘轮在静态 $F = y(t)$ 时形成的稳定的粒子流一样。这种所谓的绝热近似对应了附属的稳定态描述，因此对于流的变化，在这里的时间 t 仅仅起到参量的作用而非变量的性质。

对于周期驱动 $y(t + \mathfrak{R}) = y(t)$，可以导出在绝热近似下的关于时间平均的流的形式：

$$\langle \dot{x} \rangle = \frac{1}{\mathfrak{R}} \int_0^{\mathfrak{R}} V(y(t))\,dt = \int_0^1 V(y^0(h))\,dh \tag{8-169}$$

$$V(y) = \frac{L k_B T[1 - e^{-Ly/k_B T}]}{\gamma \int_0^L dx \int_x^{x+L} e^{[V(x) - V(z) - (z-x)y]/k_B T} dz} \tag{8-170}$$

$$y^0(h) = y(h\mathfrak{R}) \tag{8-171}$$

关系式 8-171 暗示了在我们假设避开周期 $\mathfrak{R}$ 自身的变化后，驱动 $y(t)$ 的形式不会发生变化。也就是说 $y^0(t)$ 是独立于时间周期 $\mathfrak{R}$ 的关于 t 的函数。类似于式 8-55 的关于周期内平均的讨论，可以分析出式 8-170 的右边与时间周期 $\mathfrak{R}$ 无关。在零温度近似 $T \to 0$ 下，得到类似于式 8-150 的结果：

$$V(y,T=0)=\begin{cases}\dfrac{\gamma L}{\int_0^L \dfrac{\mathrm{d}x}{y-V'(x)}} & (\forall x, y \neq V'(x)) \\ 0 & \text{此外}\end{cases} \tag{8-172}$$

对于有限的小温度值，关系式 8-172 仅需作轻微的修改。在相反的情形（非低温情形），存在着依赖于 y 的势函数 $V(x)-xy$ 的极值点 x_{max}，x_{min}。这两个极值点分别对应在同一个空间周期内极大值点和极小值点。类似于式 8-38 ~ 式 8-44 的讨论，类比得到：

$$V(y)=L[k_+-k_-]$$

$$=\frac{L\ V''(x_{max})V''(x_{min})\,|^2}{2\pi\gamma}\mathrm{e}^{-\Delta V(y)/k_BT}[1-\mathrm{e}^{-yL/k_BT}] \tag{8-173}$$

$$\Delta V(y)=V(x_{max})-V(x_{min})-(x_{max}-x_{min})y \tag{8-174}$$

这些结论成立的充分条件是要求环境有足够小的温度：$k_BT \ll \Delta V(y), \Delta V(y)-yL$。

如果 $y(t)$ 是无偏的随机过程，该过程具有很大的关联时间：

$$\tau=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}\langle y(t)y(s)\rangle \mathrm{d}t}{2\langle y^2(t)\rangle} \tag{8-175}$$

基于时间周期内的平均的思想，得到绝热近似条件下的流：

$$\langle\dot{x}\rangle=\int_{-\infty}^{+\infty}\rho(y)V(y) \tag{8-176}$$

式中，$\rho(y)$ 是噪声的分布：

$$\rho(y)=\langle\delta(y-y(t))\rangle \tag{8-177}$$

这里的分布 $\rho(y)$ 要求关于关联时间是稳定不变的。

在具有小相关时间的随机过程 $y(t)$ 中（快涨落），可以假设恒定方差缩放，类似于闪烁势棘轮的处理方式。这种情形可以用相同强度 $\int\langle y(t)y(0)\rangle t=2\tau\langle y^2(0)\rangle$ 的高斯白噪声替代随机运动 $y(t)$ 的主要阶 τ。这导致了两个独立的高斯白噪声混合为单一的高斯白噪声。因此回复到斯莫洛克沃斯基－费曼棘轮图像，这暗示了在主要阶 τ（一次项）并不产生流。又由于没有可能将上面的讨论扩展至高阶量 τ，因此高阶的结果只能由分立的 $y(t)$ 单独给出。而对于周期扰动 $y(t)$ 在周期 $\mathfrak{R}$ 主要阶对于流没有贡献（零流），因此必须处理高阶的贡献。

从绝热近似的讨论，可以推论出倾斜棘轮与闪烁棘轮之间主要不同特征。在绝热慢倾斜极限条件下，有限流 $\langle\dot{x}\rangle$ 存在。由于在实验中形成绝热环境是十分困难的，因此如此的倾斜棘轮范例并没有优越的发展特征。涨落力和摇摆势中流的方向由平坦势斜率的符号所确定；涨落势棘轮中流的方向恰巧与闪烁势中的流的方向相反。与涨落势相比较，闪烁势中的热力学噪声并不独立于具有足够大的倾斜力 $y(t)$ 的棘轮效应。

根据同样的理由，可以看出在恒定强度缩放图像中，高斯噪声驱动的涨落势棘轮在白噪声极限下的布朗粒子流仍然为零。或者说，在驱动的快、慢极限下，闪烁势和倾斜势棘轮的行为是根本不同的。

8.4.1 涨落力棘轮

涨落力棘轮中的另一个重要模型是涨落力棘轮。涨落力棘轮的基本特征是：棘轮中的势 $V(x)$ 是空间周期为 L 的、空间反对称的空间周期函数；而涨落力 $y(t)$ 则是关于时间逆对称 $y(t) = -y(-t)$ 的定态随机过程，因此也是无偏的。从物理实际来看，这些基本特征给出了在非热力学热浴影响下的简化系统模型的实例。简单来说，这些特征构成了所谓的色噪声问题，目前仅仅在概念上有所研究，对于实际系统的直接应用受到很大的限制。

如果 $y(t)$ 是高斯白噪声，那么所处理的则是索莫洛克沃斯基-费曼棘轮。因此，要直接得到输运，既可以使用含有关联的高斯噪声（非白的），也可以使用非高斯噪声（即色噪声，这将构成所谓的关联棘轮）；或者是白的非高斯噪声。假如所涉及的是高斯色噪声，则其性质由该噪声的一阶矩 $\langle y(t)\rangle = \langle y(0)\rangle$ 和二阶矩 $\langle y(t)y(s)\rangle\langle y(t-s)y(0)\rangle$ 所确定。关注到无偏的定态过程，则分布由式 8-80 所确定，此时的涨落关联 $\langle y(t)y(s)\rangle$ 的选取有较大的任意性。这种情形的最简单例子是具有指数衰减关系的昂斯坦-乌伦贝克噪声、一种最典型的简单的非高斯色噪声是分叉噪声式 8-77 ~ 式 8-80。而稍复杂一点的非高斯色噪声则是一般的三态的分叉噪声；也即是分叉涨落噪声 $y(t)$ 的可能取值不是两个，而是三个：$y(t) \in \{-B,0,B\}$。涨落噪声从 $\pm B$ 到 0 变化时所对应的输运速率被定义为 $1/\tau$；而从 0 到 $\pm B$ 的相反的输运速率则定义为 λ/τ，即：

$$k_{\pm B\to 0} = \frac{1}{\tau},\quad k_{0\to\pm B} = \frac{\lambda}{\tau} \tag{8-178}$$

因此，三态噪声由三个参数 $B,\tau,\lambda > 0$ 所表征。应该注意，通常情况下这里的 τ 正比于式 8-175 所定义的相关时间而不是与之等同；而如此长的比例因子的表达式是可以直接计算的，但并非十分有意义。在三态噪声的讨论中，τ 一般被理解为式 8-179 的表示而不是式 8-175 的表述。在 $\lambda \to \infty$ 的条件下的三态噪声表示了分叉噪声的特别情形。

以下对对称泊松短噪声作简要的介绍。首先，对称泊松短噪声定义为：

$$y(t) = \sum_{i=1}^{n} y_i\delta(t-\tau_i) \tag{8-179}$$

这里的脉冲时间 τ_i 是独立的泊松随机子样，平均的脉动间隔为：

$$\mathfrak{R} = \lim_{k\to\infty}\frac{1}{2k+1}\sum_{i=-k}^{k}(\tau_{i+1}-\tau_i) \tag{8-180}$$

在短噪声的定义式中，求和号中的脉动幅度 y_i 是彼此独立的随机数，而脉动时间 τ_i 遵从对称的分布 $P(y_i)$。对于对称分布，我们考虑如下例子：

$$P(y_i) = \frac{1}{2A}e^{-|y_i|/A} \tag{8-181}$$

其相关的形式为：

$$\langle y(t)y(s)\rangle = 2A^2\mathfrak{R}^{-1}\delta(t-s) \tag{8-182}$$

也就是说这种类型的短噪声是具有两种模型参数 $\mathfrak{R}$、A 的不相关的白噪声。然而，类似于关联噪声，依赖于 $\mathfrak{R}$ 的噪声 $y(t)$ 具有形式 $y^0(t/\mathfrak{R})$；相对地定义不依赖 $\mathfrak{R}$ 的泊松短白噪声为 $y^0(t)$。实际上，类似形式的泊松短白噪声（除了反对称情形）已经在式 8-157 ~

式8-159中遇到，而且在反对称倾斜棘轮势图像中还会得到应用。对称或反对称的泊松短噪声在原始模型简化中是一种抽象化的角色；这种角色应用到了化学反应和其他输运过程的模型构造以及电子器件和固体物理中的应用。如果以下的极限情形成立：

$$\tau \to 0, \quad \lambda \to 0, \quad B \to \infty$$

$$\Re = \frac{\tau}{2\lambda}, \quad A = \tau B \text{ 固定} \tag{8-183}$$

对称的泊松短噪声可以被包含在三态噪声式8-178中。

涨落力棘轮中一个重要的情形是快速涨落力。快速涨落力棘轮的第一种情形是由式8-175所表示的小小相关时间 τ 区域内的色噪声 $y(t)$ 导致的关联棘轮。这一类型噪声的典型例子是分叉噪声和昂斯坦—乌伦贝克噪声，也就是式8-77～式8-80所描述的情形。正如前面所述，闪烁棘轮图像中讨论的简单的 τ 的主要阶（低阶）导致了平常的结果 $\langle \dot{x} \rangle = 0$；也就是说在快速噪声区域的关联棘轮在一定意义上勉强服从居里原理。而 τ 的高阶分布需要对每一种类型的噪声 $y(t)$ 的离散扰动计算。

各种类型噪声 $y(t)$（诸如对称的分叉噪声、三态噪声、昂斯坦—乌伦贝克噪声等等）的离散扰动计算可以表示为如下的形式：

$$\langle \dot{x} \rangle = -\frac{\tau L\langle y^2(0)\rangle}{\gamma k_B T} \times \frac{Y_1[\langle y^2(0)\rangle/(k_B T)^2]\int_0^L [V'(x)]^2 + Y_2\int_0^L V'(x)[V''(x)]^2 dx}{\int_0^L e^{V(x)/k_B T}dx\int_0^L e^{-V(x)/k_B T}dx} \tag{8-184}$$

这里 $Y_{1,2}$ 是无维度的、与 τ 无关的特殊噪声 $y(t)$ 的特征数。例如，对于分叉噪声有：

$$Y_1^{(DN)} = 1, \quad Y_2^{(DN)} = 1 \tag{8-185}$$

对于昂斯坦—乌伦贝克噪声，可以推论为以下形式：

$$Y_1^{(ou)} = 0, \quad Y_2^{(ou)} = 1 \tag{8-186}$$

对于三态噪声，有：

$$Y_1^{(3)} = [3\varphi - \varphi^2 - 1]/\varphi^3, \quad Y_2^{(3)} = 1/\varphi \tag{8-187}$$

这里的平面性 φ 定义为：

$$\varphi = \langle y^4(0)\rangle/\langle y^2(0)\rangle^2 \tag{8-188}$$

作为三态噪声的特殊情形，具有结论 $\varphi = 1 + 2/(2\lambda)$。下面的三条假设对于式8-184的有效性是至关重要的：（1）色噪声 $y(t)$ 的恒定方差缩放；（2）有限热力学噪声强度 $T > 0$；（3）光滑势 $y(t)$。即使远离了各种色噪声 $y(t)$ 的典型情况，式8-184的一般形式对于小的相关时间 τ 反对称性保持有效。这一点虽然没有被严格的证明，但是可以预计会被作为有根据的推测应用。

对于对称泊松短白噪声情形式8-179、式8-182，将从式8-183的极限条件下的三态噪声行为式8-184、式8-187回复到式8-180中的小特征时间的渐进行为。特别值得注意的是，如果作如下的自然移动变换：

$$\tau^3\langle y^2(0)\rangle^2 \to \Re^3 A^4 \tag{8-189}$$

并且具有：

$$Y_1^{(shot)} = -1, \quad Y_2^{(shot)} = 0 \tag{8-190}$$

则仍然得到具有公式 8-181 形式的相同结论。

在流的一般表达式 8-184 中，首先看到的不仅是在 τ 的主要阶 $\langle \dot{x} \rangle = 0$，而且在 τ 的二阶水平仍然为零。也就是说快涨落力棘轮对于流 $\langle \dot{x} \rangle$ 的产生是十分勉强的。其次，依赖于势 $V(x)$ 的函数式 8-184 在 $Y_2 \to 0$（例如短噪声）时变得等同于涨落势的渐进行为，而当 $Y_1 \to 0$（例如昂斯坦—乌伦贝克噪声）时则等同于温度棘轮的渐进形式。

关于式 8-184 中的量 Y_1，对于一般种类的色噪声 $y(t)$ 而言，它由简单的平面函数式 8-188 所给出；例如分叉和昂斯坦—乌伦贝克噪声对应给出了 $Y_1 = 2 - \varphi$，而三态噪声式 8-178 则对应给出了式 8-187。迄今为止，这些情形既没有验证，也没有反证见诸报道。而系数 Y_2 则依赖于噪声 $y(t)$ 的细节。例如高斯噪声仅仅具有无纯粹指数减的相关式 8-78，而平面式 8-188 明显与此相同。虽然 Y_2 的表示一般是不同于式 8-186，但可以计算出来。实际上，对于无偏、定态的高斯过程，其统计性质完全由其相关式 $\langle y(t)y(s)\rangle = \langle y(t-s)y(0)\rangle$ 所确定。此时的 Y_1 总是为 0，Y_2 的符号随关联的修正而改变，即 Y_2 的符号被 $\int\langle y(t)y(0)\rangle t^2 dt$ 所确定。

式 8-184 所表述的流的方向由噪声 $y(t)$ 的特征数 $Y_{1,2}$ 和通过关于 $[V'(x)]^3$ 和 $V'(x)[V''(x)]^2$ 的积分所确定。因此离开了最基本的势的形状，就不存在任何简单的原则和自然的方向，流 $\langle \dot{x} \rangle$ 的方向完全取决于势 $V(x)$ 的细节。更令人惊奇的是，噪声 $y(t)$ 的统计性质的改变完全可以导致流 $\langle \dot{x} \rangle$ 的逆转。最简单的例子是在短噪声极限式 8-183 下服从式 8-190 的三态噪声式 8-178 确定了式 8-184 的流的方向；而相反的情形则是式 8-185 下的分叉噪声在极限 $\lambda \to \infty$、$\langle y^2(0)\rangle \gg k_B T$ 条件下导致了与之相反方向的流。事实上，当噪声幅度足够大时 $\langle y^2(0)\rangle \gg k_B T$，由于式 8-184 分子中势和噪声的因素，依赖于噪声统计性质的流的逆转将会发生。

依赖于关联时间 τ 的变化的流的逆转被理论所预言而且被精确的数值模拟所证实。分叉噪声 $y(t)$ 有类似的理论预测和数值模拟结果。考虑简单的光滑的锯齿势 $V(x)$，自然流的方向一定被包含在绝热极限 $\tau \to \infty$ 情形；作为关联时间 τ 的函数的流逆转，也与适当选取参数的三态噪声而导致的流逆转相类似。我们应该指出，这里所讨论的流的逆转，仅仅是我们在前面章节所讨论的流的逆转组合的特殊情况。而对于棘轮效应更细微的定量控制和解析近似则有不可估量的价值。

“光电效应”可以看作为量子布朗运动的典型倾斜势棘轮系统。该现象是在无任何外部作用场的非中心对称的媒介中，使用短波的光学或 X 射线照射时将导致光子流。早在 20 世纪 60 年代中叶，人们通过实验就已经在铁电、压电以及像 $BaTiO_3$ 或 $LiNbO_3$ 一类的热电材料中观察到了所谓的“光电效应”。对这一现象的基本的正确解释源于 Glass 在 1974 年提出的理论。该理论认识到了与 p-n 结上的光电子流不同，这种“光电效应”既不是表面上的也不是接触面上过程，而是晶格的反对称性结构在该现象中扮演了中心的角色。这里实际上已经涉及到了失去热平衡是另一个主要的前提条件；这种效应是许多物质

的一般特性。这里的光电效应揭示了新的能量转换方法（在许多的热电聚合体和热电陶瓷中的光电能转换），这意味着新类型的太阳能电池的出现。

8.4.2 摇摆棘轮

从式 8-184 可以得出第一个结论：快速的摇摆棘轮极难产生流，$\mathfrak{R}$ 的三阶以下项对流的贡献均为零，直到 $\mathfrak{R}$ 的四阶项对流才有贡献；这个结论支持了流的方向难以被描述的直觉的简单解释。第二个结论是：对于足够简单的势 $V(x)$（例如光滑的锯齿势），式 8-184中流的符号被势 $V(x)$ 的倾斜的陡峭程度所确定，并且与驱动 $y(t)$ 的任何细节没有关系。由流的表达式 8-184，通过数值模拟而得到快、慢摇摆棘轮自然的流的方向相反的结论。换句话说，在有限温度 $T>0$ 的条件下，随着摇摆周期 $\mathfrak{R}$ 的变化而导致了流的方向的逆转。我们最后要说明（正像温度棘轮的近似一样），快速极限 $\mathfrak{R}\rightarrow 0$ 和高温极限 $T\rightarrow\infty$ 是不等价的。也就是说，对于固定的周期 $\mathfrak{R}$（即使十分小），如果使 $T\rightarrow\infty$，式 8-191 是无效的。在反对称、小振幅的快速正弦驱动 $y(t)$ 下，式 8-184 仍然是成立的。值得注意的是，流式 8-184 关于驱动振幅呈现严格的二次函数关系。

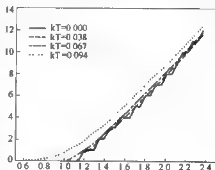


图 8-19

通过动力学方程式 8-168 的定性讨论，可以得到摇摆棘轮的一些定性特征。周期性摇摆棘轮动力学的第一个显著特征是：在极限 $T\rightarrow\infty$ 条件下，作为摇摆振幅 $y(t)$ 和其他参数的函数的流，表现出了被不连续跳跃所分离的稳定的平坦结构如图 8-19 所示，在正弦涨幅落力作用下，不同热浴温度下的流与涨落力之间的关系。在图中显然表现出流的连续平台之间的非连续变化。作为定性的解释，我们首先注意到被理解为长时间平均的流独立于初始条件 $x_0(0)$；所体现出来的流的平台可以分析性地理解为锯齿势和具有离散跳跃值的周期驱动的细节。

8.4.3 惯性的影响

如果在方程式 8-184 的右边补充上有限的惯性项 $m\ddot{x}$，不仅是具体实验的要求，而且在理论研究上也有很重要的意义。在惯性项存在的时候，离开了噪声 $\xi(t)$，周期驱动的确定性动力学等价于三维的自洽动力学，因此在一般的概念下允许有混沌吸引子。与过阻尼相比较，惯性项的动力学具有另一个极为重要的不同点，那就是流的长时平均式 8-115 通常依赖于初始条件。

作为各种模型参数的函数的流表现出了比过阻尼情形更为复杂的行为。对于弱阻尼，流的符号实际上与过阻尼极限情形相反。

一个极为重要的概念是零耗散极限下的噪声情形（非耗散系统），也就是守恒（哈密顿）确定性摇摆棘轮动力学：

$$m\ddot{x}(t) = -V'(x(t)) + y(t) \tag{8-191}$$

与耗散系统相比较，显著的不同点是时间周期驱动 $y(t) = y(t + \Re)$ 所提供的时间反演不变满足对称性条件：

$$y(t) = y(-t) \tag{8-192}$$

另一个基本特征是广义的混沌，具有复杂分层的精细结构的分离的随机层、孤立区域等等。这些行为差异通常依赖于初始条件，除了很强的（双曲型）极限型哈密顿混沌以外。虽然具有反常扩散特征的输运被一些文章分析过（lèvy 飞行过程），但是在对称性破缺情形的定向输运并没有得到充分的研究。

在对称性式 8-192 假设下，倘若初始条件 $x(0),\dot{x}(0)$ 是满足初始条件 $\dot{x}(0) = 0$ 的随机层的一部分，则数值模拟可以预言流 $\langle \dot{x} \rangle = 0$。特别地，这个预言与势 $V(x)$ 的反对称与否无关；其基本原因是由于各态历经性，轨道 $x(t)$ 一方面导致了相同的平均流式 8-70 的时间反转的相对应量 $z(t) = x(-t)$。也就是说 $\langle \dot{x} \rangle = \langle \dot{z} \rangle$。另一方面，也可以计算出 $\dot{z}(t) = -\dot{x}(-t)$，因此而导出 $\langle \dot{x} \rangle = -\langle \dot{z} \rangle$，最后得到结论 $\langle \dot{x} \rangle = 0$。

8.4.4 二维系统与商棘轮

直接地保持动力学的驱动控制 $y(t), f(t)$ 为基本的棘轮模型动力学式 8-67，无论背景耦合存在与否，将结束一维的动力学系统。在此，将考虑二维的棘轮势。最简单的二维棘轮系统可以由完全彼此独立的两个如式 8-168 的方程组成，这两个方程所对应的空间维度分别为 x_1、x_2。形式上，可以定义一般的总势 $V(x_1,x_2)$ 为两个分离势之和。这样的系统提供了这样的可能性，那就是在输运平面上在不同方向上运动的离散的粒子的流的比例 $\langle \dot{x}_1 \rangle / \langle \dot{x}_2 \rangle$ 不同。如果动力学系统包含的势 $V(x_1,x_2)$ 中的两个独立势中的两个或一个是反对称和（或）周期性的，则将产生更为复杂的环境。实际上，放弃了系统沿着垂直方向的简单周期性的要求，原则上将可能导致粒子在恰当的二维系统中沿着预先设计的任意路径形成粒子流，甚至对于相同种子下的粒子的不同阶段可能形成不同的根。

考虑二维势 $V(x_1,x_2)$，其形状是沿着 x_1 轴的垂直的“谷”，而且是周期性重复的有限长度的边界谷（二维的波浪形状势）。如果那些谷的边界与 x_1 的夹角不等于 $\pi/2$，那么沿着 x_1 方向的空间的对称性被破坏；时间周期的摇摆力通常导致了有限的流 $\langle \dot{x}_1 \rangle$。即使沿着 x_1 方向没有势垒（也就是说 $V(x_1, x_2 = 0) = \text{const}$）棘轮效应也会发生，因此称为“商棘轮”的结构在此系统中被制造出来。然而，如果沿着 x_1 方向施加偏向力 F，那么作为 F 的函数的流 $\langle \dot{x}_1 \rangle$ 的无矩行为将会形成。在 DNA 分子的分离、离子泵等模型中，就提出了类似的二维的商棘轮模型。

使用二维的离散的周期障碍物阵列效应的势 $V(x_1,x_2)$，可以得到二维摇摆势的另一种图像。空间的对称性被障碍物的形状所破坏，最简单的形状即是三角形障碍物。在此最简单的形式中，如此的设置可以看做是左右对称性破缺的 Galton 边界类型的结构。这种基本的思想已经被推广到非中心对称介质中的光电效应之中。在宏观的 DNA 分子的分离中，二维离散的障碍物结构模型已经在定量分析中得到使用。

8.4.5 超扩散

在此，注重阻尼的一维倾斜棘轮图像式 8-168 中扩散系数的影响而不是粒子流的因素。与平均粒子流 $\langle\dot{x}\rangle$ 的研究相比较，关于周期驱动系统中的扩散输运的研究还是很少的。通常扩散系数影响的测定在技术上对条件的要求是十分苛刻的，例如，粒子分离的目的与基于定向输运的图像是有所不同的。

考虑最简单的具有周期 L 的势垒高度为 V_0 对称锯齿势；同时考虑具有三个状态（y_0，0，$-y_0$）的时间周期的驱动力 $y(t)$。驱动力和周期势的图像如图 8-20 所示，a 图为势垒高度为 V_0，周期为 L 的锯齿周期势。b 图为时间周期的、分段恒定的、具有模型参数 y_0, t_t, t_w 的驱动力 $y(t)$；这里的 y_0 是倾斜高度，t_t 是倾斜时间，t_w 是等待周期。在 b 图中，具有恒定倾斜 $y(t) = \pm y_0$ 的长度为 t_t 时间段被长度为 t_w 的时间段所分割，而且在 t_w 内的倾斜为零。在此，更进一步地限制噪声为弱噪声，即 $k_B T \ll V_0$。

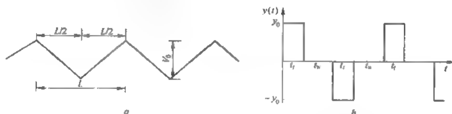


图 8-20

假设 $V > 2V_0/L$，同时假设在 $t=0$ 时刻的粒子的分布为势能谷点的尖锐峰（delt 函数 $\delta(x, t=0)$）。只要 $t \leqslant t_t$，则有 $y(t) = y_0$，在确定性力的作用下粒子的分布峰向右移动，而且由于弱噪声的原因，分布峰将缓慢变宽。在 $y(t) = y_0$ 的持续作用下，确定的穿越 t_n 时刻分布峰穿过势能 $V(x)$ 的第 n 个极大值点，对应的位置为 $x = (n - 1/2)L$。如果驱动的作用时间 t_t 恰好与 t_n 相匹配，那么原来的分布峰将被劈裂为两个相同的部分；与此同时 $y(t) = 0$ 所对应的等待时间 t_w 如果足够长，那么所劈裂的两部分将被限制在相应的最邻近的势能 $V(x)$ 的谷点 $x = (n-1)/L, x = nL$。在驱动力 $y(t)$ 的半个周期 $t = t_t + t_w$ 后，所劈裂的两部分将形成两个极尖锐的峰。类似地，在一个完整的周期 $\Re = 2(t_t + t_w)$ 后，将会形成三个窄峰，分别位于 $x = (-L, 0, L)$，对应的权重分别为（1/4，1/2，1/4）。容易得到方差 $\langle x^2(t)\rangle - \langle x(t)\rangle^2 = L^2/2$ 的结果。用同样的方法可以得到 n 个周期后的方差和为 $nL^2/2$，导出了扩散系数影响的表达式为：

$$D_{\text{eff}} = L^2/(8\Re) \tag{8-193}$$

在倾斜时间 t_t 与穿越时间不相匹配时，经过驱动的半个周期后初始的峰将被劈裂为两个等权重的峰。如果倾斜时间 t_t 与任意的穿越时间 t_n 的差异足够大，而且热力学涨落足够弱，则所劈裂的两个峰的权重将被忽略。经过一个完整周期后，几乎所有的粒子又回到初始的位置 $x=0$ 处。此时的影响扩散系数 D_{eff} 因此而变得很小，甚至小于自由的热力学扩散时的扩散系数。

作为倾斜时间 t_t 的函数，影响扩散系数 D_{eff} 的一个典型特例被描述为图 8-21 的情形，无量纲影响扩散系数与标度时间 $\tilde{t} = t_t V_0/\gamma L^2$ 在动力学式 8-168 的对应关系。这里 D_{eff} 的多峰结构不仅是依赖于倾斜时间 t_t 的变化，而且即使在 t_t 恒定时，摩擦系数 γ 的变化也可以导致多峰结构。摩擦系数的变化对应了在相同的摇摆周期势条件下布朗粒子的不同类型的运动环境。

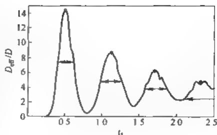


图 8-21

8.4.6 受分叉噪声调制的温度棘轮

在本章第一节较为详细地讨论了具有周期性温度变化的温度棘轮。在此主要讨论由分叉噪声控制的随时间改变的修正的温度棘轮。所谓的混合噪声 $\xi(t)$ 导致了微小的棘轮模型。这样的噪声可以被理解为稳定、无偏的白噪声，其具有关联：

$$\langle \xi(t)\xi(s) \rangle = 2\eta k_B T(1 + \sigma^2)\delta(t - s) \tag{8-194}$$

然而这种噪声是非热力学噪声（例如非高斯分布的），因此所表现出来的棘轮效应一般与热力学第二定律并不抵触。

通常在分叉噪声调制下的温度变化 $T(t)$ 既可以是周期也可以是随机的，而且在所有的时间均满足 $T(t) \geqslant 0$。引入辅助时间：

$$t^0(t) = \int_0^t \frac{T(t)}{\overline{T}} dt \tag{8-195}$$

$$\overline{T} = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{t}\int_0^t T(t) dt \tag{8-196}$$

根据变换 $y(t^0) = x(t(t^0))$，温度棘轮动力学式 8-26 可以用辅助时间变量改写为：

$$\eta \dot{y}(t^0) = -V'(y(t^0))[1 + f(t^0)] + \overline{\xi}(t^0) \tag{8-197}$$

$$f(t^0) = \frac{dt(t^0)}{dt^0} - 1 \tag{8-198}$$

式中，函数 $t(t^0)$ 是辅助函数式 8-195 的逆函数（这样的逆显然是存在的），而噪声 $\overline{\xi}(t^0)$ 则为高斯白噪声，相应的关联函数为：

$$\langle \overline{\xi}(t^0)\overline{\xi}(s^0) \rangle = 2\eta k_B \overline{T}\delta(t^0 - s^0) \tag{8-199}$$

此外，$f(t^0)$ 是统计独立的。直接应用式 8-195、式 8-196 可以更进一步地看出 $f(t^0)$ 是无偏的。

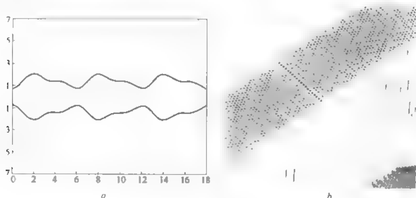
在一般情况下，如果温度 $T(t)$ 是随机过程，那么 $x(t)$ 和 $y(t^0)$ 的性质之间的关系并不直接；因此对于每一种不同的真实的温度函数 $T(t)$，所对应的变换关系式 8-195 亦不同。然而，对于定态流，根据自平均性质式 8-70 并结合变换关系式 8-195，可以推断出如下关系：

$$\langle \dot{y} \rangle = \langle \dot{x} \rangle \tag{8-200}$$

如果温度 $T(t)$ 是时间的周期函数，可以立即得到相同的结论。或者说，从式 8-197、式 8-200 和式 8-126 可以总结出如下结论：就粒子流而言，温度棘轮式 8-6、式 8-45 严格等价于涨落势棘轮式 8-126，这与温度 $T(t)$ 是周期性还是涨落过程的选择无关。在另一方面，涨落势棘轮可以被映射到温度棘轮，同时规定了对于所有时间 t 均满足 $f(t) > -1$。特别地，快速随机势涨落下的渐进行为式 8-125 覆盖了温度棘轮。温度棘轮与涨落势棘轮等价所隐含的基本的物理图像是：在一定的环境下，可以用势的调制来模仿温度的调制，因为温度与势的比值在输运现象中起到了支配性的作用。需要重申，避开次要的因素，确定粒子流 $\langle \dot{x} \rangle = 0$ 的系统条件主要是其对称和超对称性质。

8.4.7 漂移棘轮

这里所讨论的漂移棘轮图像与摇摆棘轮相似，但是与源于式 8-168 的原始倾斜棘轮有本质的不同。构成漂移棘轮的基本系统大量相同的孔所刺穿的硅晶片，这些孔具有棘轮形状，即是沿着孔的轴向，孔的直径呈周期性和反对称性的空间变化，如图 8-22*a* 所示。图 8-22*b* 为具有漂移棘轮功能的硅晶片的扫描电镜下的图片，图片来自 Physics Reports 361 (2002)170。左图为硅晶片中“孔”的沿轴向的横截面，沿着孔的轴向，孔的直径呈周期的反对称变化。



a　　*b*

图 8-22

使硅晶片的孔中充满液体（例如水），则孔中的液体将被无偏地、周期性地沿孔前后地滚动。也就是说，沿孔的液体流动平均为零，即无净液体流形成。让微观的粒子悬浮于液体中，这些悬浮颗粒相对于其自身尺度而言可以看作是离散的。这种悬浮颗粒于是变成了布朗粒子。

为了理论描述的简单，对漂移棘轮系统做以下简化。首先，考虑硅晶片上的单一的孔，孔的长度有限；其次，悬浮粒子是球形的；第三，悬浮的粒子密度足够小，以至于悬浮粒子间的相互影响可以被忽略；同时粒子与孔壁的相互作用由孔壁的全反射边界条件所代替。第四，对于实际实验的典型参数，布朗粒子的引力因素以及惯性因素而导致的浮力

的影响足够的小而被忽略；也就是说黏滞的液体是极度的过阻尼系统。如果已知液体的三维的与时间关联的速度场 $v(x,t)$，则粒子 $x(t)$ 由确定性动力学方程 $\dot{x}(t)=v(x(t),t)$ 所确定。这里的 $v(x,t)$ 严格来说并不是液体单独的速度场；而是具有有限半径，但是又足够小，且中心位置为 $x(t)$ 的被液体所包围的球形粒子的速度。这里的粒子流的动力学实质上是完全由热浴的随机热力学涨落 $\xi(t)$ 所致，当这种涨落体现为高斯白噪声时，由过阻尼的朗之万方程可以建立起单一孔道中布朗粒子轨道 $x(t)$ 的动力学方程：

$$\dot{x}(t)=v(x(t),t)+\xi(t) \tag{8-201}$$

白噪声矢量 $\xi(t)$ 的分量 $\xi_i(t), i=1,2,3$，是无偏的高斯过程，具有关联形式：

$$\langle\xi_i(t)\xi_j(s)\rangle=\frac{2k_BT}{\eta}\delta_{ij}\delta(t-s) \tag{8-202}$$

摩擦系数 η 可以用斯托克斯公式 $6\pi R\gamma$ 近似描述，这里的 R 是布朗粒子的半径，γ 是液体的黏滞系数。

从外观来看，空中的周期性的液体泵——漂移棘轮图像可以肯定地简化为摇摆棘轮。这种液体泵也保持了基于所谓的斯托克斯滑移势棘轮的流体动力学棘轮机制。当然相比较滑移势棘轮和摇摆棘轮而言，这里的动力学棘轮式 8-202 并没有包含棘轮势，单孔道中随机动力学式 8-202 在常温下的数值模拟结果。纵轴表示流 $\langle\dot{x}\rangle$，横轴表示粒子半径。这里的水采用了黏滞系数；液体泵采用了正弦泵，泵的振幅 $A=2L$，L 是棘轮的空间周期，大约为 $6\mu m$。由图可以看出，不同频率的泵，产生的粒子流的幅度不同，而且随粒子半径变化时，出现了流的逆转。过小的布朗粒子和过大的布朗粒子的流均为零。此外，单一孔道中的仍然是复杂的三维问题，并不能用直接的方法简化为一维的模型效应。图 8-23 表示了一维漂移棘轮情形的单孔道中的布朗粒子流与布朗粒子直径之间的关系。

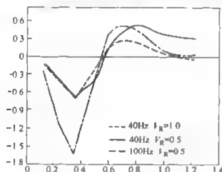


图 8-23

经过一个周期的驱动后，孔道中的液体又回到了初始时刻的位置。在此模型中出现了布朗粒子流，基本原因是由于远离了平衡环境（由周期性液体泵所产生）和空间的对称性破缺，由居里原理知必然产生流。这里，产生布朗粒子流的物理机制实质上是由于不同速度的液体层之间的热扩散与孔壁的碰撞：由于孔状的反对称性，使得向前和向后泵的布朗粒子流亦是反对称的，由图 8-22 可以看出，较小倾斜方向的碰撞粒子数多于较陡倾斜度方向的粒子数，因此将产生净粒子流。

8.5 生物分子马达

所谓的分子马达（或称酶马达），是指在细胞内的，能够沿着聚合纤维进行输运的随机动力学模型。在此，人们注意的仅仅是驱动蛋白大家族中能够独立运作的分子马达的一

部分。对于其他两个类的酶马达（动力蛋白和肌动球朊-阻凝蛋白），其模型的许多基本性质除了一些细节的差异外，主体上均保持与驱动蛋白相同。

8.5.1 分子马达的生物学模型

最原始的生物细胞是所谓的原核生物细胞，这些细胞中没有细胞核，诸如大部分的细菌。在原核细胞的内部没有任何的分隔区域，整个细胞内部为统一的液体。由于原核细胞是很小的，其内部各种物质的输运可以完全被动地通过热扩散实现。相反的，真核细胞（存在于多细胞环境之中）不仅有较复杂的组织结构，而且空间区域相比较而言十分大，因此被动的扩散输运变得并不十分有效。真核和原核细胞的特征区别是有无分隔区域——即是否存在细胞核（具有真实物质的贮存和输运）、其他的许多成分或组织、聚合体细丝的网格（这些细丝网格将细胞质连接起来）。这些细丝结构从细胞核（亦称细胞中心体）附近辐射出来一直到细胞外围，支撑了整个细胞的形状。这些细丝结构在细胞内部的功能，主要表现为：系统的循环和不同区域之间的连接与输运。细胞内部的细丝结构是蛋白质、营养物质、代谢物质等的输运通道。在该通道中，被输运的物质包含在一个特定的包（液泡）中由特定的蛋白马达驱动。

这些细丝的一种主要类型是被称为微管蛋白的蛋白纤维（或由蛋白组成的微管蛋白），这是由两种十分相似的球状蛋白（α微管蛋白和β微管蛋白）组成的二聚物，其直径大约为4nm，长度大约为8nm。微管蛋白由典型的13种蛋白丝（由蛋白微管二聚物排列而成）平行于纤维轴排列而成。微管蛋白恰是一孔道（具有一定柔韧性的管），其外径大约25nm，内径大约17nm，整个长度大约几个微米。由于管径沿轴向的反对称性，因此蛋白微管是有极性的；一端若表现为α微管蛋白，另一端则必须表现为β微管蛋白。另外，微管蛋白表现出一定的手征性或螺旋性，因为二聚排列的临近平行的蛋白纤维被彼此交替地移动（空间变化）。

一种很特殊的马达酶可以在蛋白微管中行进，而且携带着染色体、病毒、可以在内部进行化学反应的液泡，这就是所谓的驱动蛋白。驱动蛋白克服黏滞阻尼的必要能量来自于ATP酶，也就是水解ATP为ADP（将三磷酸腺苷水解为二磷酸腺苷）和将ADP转化为P_i（无机磷酸脂）的化学发热。单个驱动蛋白分子的形状是十分细长的，大约110nm长，而在另外两个空间方向大约10nm。驱动蛋白的一端由分叉的两个尾所组成，以抓住所携带的货物，接着是很长的具有α螺旋的环状中间部。驱动蛋白的另一端分叉成两个相同球状头或马达畴。头的功能与人的两条腿十分相似，沿着蛋白微管一步一步地行进。这里的拟人化，实际上并不十分准确，因为蛋白头的交替行为导致的是驱动蛋白体沿着微管行进。

驱动蛋白的每一个头由一个特别的微管结合位置（也就是一个ATP的结合位置）组成，称之为ATP结合空穴。相应地，每一个头既可以结合也可以水解ATP自身。基本的化学反应循环由以下4个基本步骤所组成：第一步，马达畴与环境相互作用，接触到蛋白微管，但是没有任何物体与之结合；第二步，蛋白头在空穴的外部结合一个ATP分子；第三步，ATP结构被破坏而成为ADP和P_i（所谓的能量冲击），可以获得大约$20k_BT$的能量；第四步，P_i从ATP的空穴位置被释放出来，同时管壁对头的亲和力急剧减小而使其从高温区扩散到低温区，这时管壁的亲和作用又将变得很大。接着又回到第一步，只不过此时将接触的是与前一次所不同的蛋白微管。

细胞内的“能量工厂”将持续不断地供给新鲜的 ATP 同时移走代谢出来的 ADP 和 P_i，在热平衡（细致平衡）条件下将保持细胞内 ATP 的浓度大约六十年，以至于逆化学循环（吸热过程）的可能性——将 ADP、P_i 转化为 ATP 的过程——可以完全忽略。

值得注意的是，驱动蛋白头并不以任何可值得重视的速率水解 ATP；除非它们与微管蛋白发生相互作用，这预示着至少化学循环部分与管壁的结合有着密切的耦合。在驱动蛋白头与微管蛋白接触的时候 ATP 的水解步骤发生；接着释放 P_i 使得头将其爪释放，以便在与微管结合的时候进行下一个步骤。能量转换的关键是马达蛋白头与其在上行走的蛋白纤维之间的亲和力的巨大的变化。特别强烈的亲和作用发生在头的蛋白微管结合位置与 β 蛋白微管单体之间。在马达酶沿着蛋白微管行进的每一步中，每一个微管蛋白二聚体几乎被结合在马达头的一个单头上，因此一个马达头覆盖了两个二聚体（大约 16nm）。还应该注意到，马达蛋白在微管蛋白中的行进路径是垂直的，而不是绕着孔管行进。从驱动蛋白的整体运动情况来看，驱动蛋白沿着平行于蛋白纤维的高精度路径行进，以至于微管蛋白的螺旋并不是十分重要的基本角色。空间反对称性以及驱动蛋白行走所涉及到的主要结构，是微管蛋白与单头结合点的二聚体要素。这里需要重申的是，驱动蛋白中所给定的每一个确定段只能够在蛋白微管中沿着一个确定的方向行进。其上的不同段，尽管结构相似，其行进方向可以是不同的。

驱动蛋白也就是所谓的马达酶过程，可以独立地进行操作。单一的驱动蛋白分子在放松与蛋白微管接触并还未扩散离开以前，能够覆盖 1μm 数量级的距离；并且还将施加超过 5pN 的作用力。

8.5.2 泛醌（辅酶 Q）的扩散（跨膜输运问题）

在所有的生物组织中，能量的新陈代谢均包含了将氧化还原的能量转换为多磷酸盐（通常为 ATP）的能量。在一般情况下，这种转换可以有三种形式：糖酵解、电输运、主要的光合作用。在糖酵解中，发生了酶作用物（基质）级的氧化性质的磷酸化，这并不是我们这里所关心的问题。在主要的光合作用中，发生了光致还原和光致磷酸化。光致还原和光致磷酸化这两个过程被用于第二种光合作用——由 CO_2，H_2O 产生糖。主要的光合作用步骤包含了光合作用Ⅰ和光合作用Ⅱ两种情况；这两个步骤被氧化还原和包含质体醌的电输运链所耦合。这些步骤紧密地联系到发生于细菌膜或真核细胞线粒体内膜中的需氧电输运。在这两种膜的跨膜输运中，电输运链的一个关键步骤是泛醌的参与，形成了链的自由扩散的基本成分。

生物系统中的氧化反应通常具有三种情况：(1) 单电子的转移，例如铁的氧化：$Fe^{2+} \to Fe^{3+} + e^-$；(2) 两电子和一个质子的转移，例如在烟碱腺嘌呤二核苷酸（NAD）的氧化过程中：$NADH \to NAD^+ + 2e^- + H^+$；(3) 两电子和两质子（或单电子，一质子）的转移，例如泛醌（UQH_2）的氧化：$UQH_2 \to UQ + 2e^- + 2H^+$。然而，这些氧化的发生，总是伴随着一些恰当的接受分子的还原。例如，铁根本就不是这些过程的元素，取而代之的则是相关联的有机成分，诸如硫化铁蛋白或亚铁血红素蛋白（例如细胞液）。有机分子的环境（也即是蛋白组分）与铁的氧化还原势相谐调，这一类的氧化还原势的范围是从铁元素内部的 0.77 到铁氧化还原蛋白内的 −0.43。因此，具有有机结合性质的铁（有机铁）可以是不同的有机铁氧化物（简单地说是具有比元素铁有更强的氧化还原性的蛋白）的接受

者。这导致了硫化铁蛋白和电子输运链的包液环境的相互统一（电子流的铁线）。通过还原 NADH（在 pH 值为 7 时氧化还原势为 -0.32），高自由能的电子被馈送入这个输运链中，能量代谢的产物主要是柠檬酸环。这些柠檬酸环在链的尾部被分子氧 O_2（在 pH 值为 7 时的氧化还原势为 0.82）所剔除。接着铁蛋白链以后的第二种方法是一种包含 UQ 和 UQH_2 的氧化、还原循环的结构。

在此对醌感兴趣有几个原因。首先这要联系到能量代谢，因为这个过程包含了电子和质子的转移，而铁蛋白仅仅包含了电子。醌的还原发生在膜的内表面（线粒体内部或细菌内部），而氧化则发生在相应膜的外表面。醌的还原被电子所驱动（这些电子由特别的铁蛋白所提供），相应的质子在膜的内空间被吸收。醌的氧化被特别的电子吸收铁蛋白所驱动，而相应的质子可以自由地进入膜套的外空间。这样一来，电子流与质子流之间形成了耦合，而且这种耦合是具有矢量性的。这种耦合的矢量指向是确定的：质子流总是由膜内空间指向膜外空间。电子和质子的流一流耦合激发产生了输运膜电化学势，建立了纯电势差与 pH 差的联系。这种激活膜状态的应用之一就是驱动 ATP 的再生——将退化的腺苷产物 ADP 和无机磷酸盐 P_i 在 ATP 酶蛋白下复合为 ATP。

泛醌在能量代谢过程中具有独特的地位，不会被蛋白质结合。在膜的某一边，一旦泛醌 UQ 发生减少，则 UQH_2 将会扩散到膜的另一边，在那里被氧化形成 UQ，使其浓度增加。于是高浓度的 UQ 将会遵循布朗粒子的运动而扩散到膜的低浓度的另一边，从而使膜两边的 UQ 浓度达到预期的要求。这种循环实质上是布朗粒子运动的整流过程。

人们已经知道布朗运动可以由朗之万方程描述，而在蛋白微管中的这种运动可以简化为一维情形：

$$m\ddot{x} = -\eta\dot{x} + \xi(t) \tag{8-203}$$

这里的 m 是泛醌的质量，η 仍然是阻尼系数，x 为分子的坐标；$\xi(t)$ 为液体流对醌分子的热力学噪声，满足涨落耗散定理：

$$\langle\xi(t)\xi(s)\rangle = 2k_B T\eta\delta(t-s) \tag{8-204}$$

如果分子是半径为 R 的球形结构，则黏滞作用可以斯托克斯公式表示 $\eta = 6\pi\gamma R$。对于膜中的泛醌，黏性由膜内的油脂类碳氧化合物侧链所确定。人们可以使用油脂类油酸盐侧链构造这种黏性环境，在 30℃ 时，环境的黏滞系数为 $\gamma = 25\text{cP}$。由于油酸盐具有一对非饱和碳一碳键，在这样的温度下，形态将表现为油脂类流体。泛醌（包含有十个类异戊二烯单元）是一个质量为 862（d）的分子，具有一个芬芳环状的头，在这里氧化还原改变了所形成的类异戊二烯的长尾。实际上，由于类异戊二烯长尾是亲脂的，这种分子就像布朗粒子一样爬行通过油脂。但是为了数学描述的简单化，我们在物理上将其简化为球形，以得到布朗运动的特征参量。把分子简化为球形后，其半径大约是 $R = 0.75\text{nm}$。斯托克斯阻尼参数为 $\eta = 3.5\times10^{-7}\text{gm/s}$，朗之万关系时间（弛豫时间）为 $\tau = m/\eta = 3.9\times10^{-15}\text{s}$。由于弛豫时间如此之短，说明这样的朗之万方程是真实的扩散极限，具有极低的雷诺系数（大约 10^{-3}）。由爱因斯坦公式得到扩散系数为：

$$D = \frac{k_B T}{\eta} = 1.14\times10^{-7}\text{cm}^2/\text{s} \tag{8-205}$$

对于厚度为 $d = 8\text{nm}$ 的膜而言，粒子穿过所需的时间为：

$$t_D = \frac{d^2}{2D} = 2.8 \times 10^{-6}\mathrm{s} \tag{8-206}$$

因此穿越时间 t_D 远大于弛豫时间 τ（相差 9 个数量级），证明了朗之万方程描述的扩散极限的有效性。

原始的随机过程式 8-203 可以改写成与扩散等价的随机过程。实际上考虑目前环境的过阻尼条件，由过阻尼条件下的朗之万方程讨论可知，我们可以将惯性项忽略掉，而式 8-203改写为：

$$\dot{x} = \frac{\xi(t)}{\eta} \tag{8-207}$$

显然式 8-207 描述了醌分子通过油脂膜时的随机的布朗运动（简化的朗之万方程）。从式 8-203 可以推导福克—普朗克方程，在过阻尼近似和定态情形下，变形为描述密度空间分布的定态的扩散方程为：

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho(x,t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2}\rho(x,t) \tag{8-208}$$

在唯象的定态中，输运膜的电化学势被能量代谢所描述。质子在膜中的运动势已被计算为：

$$\Delta p = \Delta\Psi - 2.3\frac{RT}{F}\Delta pH \tag{8-209}$$

方程中 Δ 表示增量（膜外的势减去膜内的势），Ψ 是电势，F 是法拉第常数。Δp 的典型值为 200mV 的数量级，因此，由醌循环导致的质子向膜外输运的能量峰值在室温下大约为 3.2×10^{-13}尔格，或者大约 $8k_BT$。在跨膜的输运中，氧化还原的自由能是否直接转换为质子的动能？或者说氧化还原的自由能是否直接将质子驱动穿越细胞膜？可以通过以下的讨论来说明氧化还原自由能通过在细胞两表面产生反对称边界条件而形成反对称的有偏的扩散输运过程。前面已经说明，在此所涉及的跨膜扩散输运实质上由是低雷诺指数的布朗运动所导致的。因此是热能驱动了质子穿越膜而非氧化还原自由能。氧化还原自由能为热能的利用提供了工具，即整流完成了质子输运这一功能。

在此仍然采用简化的一维跨膜输运模型，如图 8-24 所示为质子跨膜输运一维模型示意图。生物膜是由两个封闭的边界层套装而成。膜夹层的空间范围从 $x=0$ 到 $x=L$；膜的边界层厚度为 δ。在 $x=0$ 边界层内，还原施主 D_R 和质子 H^+ 与泛醌（UQ）结合，产生了还原醌（UQH_2）。还原醌分子扩散到膜的另外一层。在 $x=L$ 层内，还原醌被受主 A_0 氧化而释放出质子，接着被氧化的 UQ 又跨膜扩散回到膜的另一侧从而完成一次循环。输运膜的输运方向沿 x 轴。膜的内层厚度（从 $x=0$ 到 $x=L$）大约 8±2nm，而膜的边界层厚度为 δ（大约零点

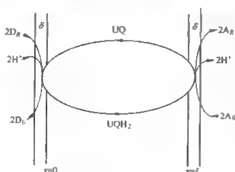


图 8-24

几个纳米）。

在 $x=0$ 边界层内，还原施主 D_R（例如硫化铁蛋白）所提供的电子与质子 H^+ 和泛醌（UQ）结合，还原产生了还原醌（UQH_2）还原剂 D_R 被氧化为 D_0。该还原反应可以表示为：



$$2D_R + 2H^+ + UQ \underset{\alpha_0}{\rightleftharpoons} 2D_0 + UQH_2 \tag{8-210}$$

被还原醌分子（UQH_2）扩散到膜的另外一层。在 $x=L$ 层内，还原醌被受主（例如细胞色素）A_0 氧化而释放出质子，其氧化反应方程为：



$$2A_0 + UQH_2 \underset{\beta_L}{\overset{\alpha_L}{\rightleftharpoons}} 2A_R + 2H^+ + UQ \tag{8-211}$$

接着被氧化的泛醌 UQ 又跨膜扩散回到膜的另一侧从而完成一次循环。泛醌在标准状态下（pH = 7）的氧化还原势为 $E_{UQ}^{0'}=0.10\text{V}$。然而，由于细菌代谢可以缓冲其内部的 pH 值，使得在膜内侧的 $x=L$ 的这一边的 pH < 7，在此附近的 pH 值基本恒定。如此一来，质子向膜内的输运将使其内部的酸度更大。质子的输运要产生电势，这将阻止输运的进行。这样一来，膜内外两侧的氧化还原势是不同的，外侧的势要高于内侧的势；在 pH 值比 7 小一个单位时，相应的氧化还原势要增加 0.06V（即每改变一个 pH 值单位，氧化还原势要改变 0.06V），这里包含了电势的变化在内。

通常情况下，可以肯定的是在膜内侧，在标准状态下的施主的氧化还原势 E_D^0 要小于泛醌的氧化还原势 $E_{UQ}^{0'}$，而受主的氧化还原势 $E_A^{0'}$ 则要比膜外侧的泛醌的氧化还原势 $E_{UQ}^{0''}$ 大。然而，在唯象的定态，参与的分子种类中没有一种表现出标准的浓度（1 个摩尔浓度），它们的摩尔浓度通常为毫摩尔或比之较小。因此，与化学反应方程式 8-210 相关的吉布斯自由能为：

$$\Delta G = -2F(E_{UQ}^{0'} - E_D^{0'}) + RT\ln\left(\frac{[D_0]^2[UQH_2]}{[D_R]^2[UQ]}\right) \tag{8-212}$$

上式中的因子 2 源于参与的是两个电子，负号表征这些是负电荷。根据热力学第二定律，在恒温和恒压下，自发的这个过程需要满足 $\Delta G<0$。$E_D^0<E_{UD}^0$ 肯定地贡献在这个方向，$[D_R]>[D_0]$ 同样地如此。定态的能量代谢产生了 $[D_R]>[D_0]$，以及扩散过程导致了在 $x=0$ 的边界层有 $[UQ]<[UQH_2]$。当然，$E_D^0<E_{UD}^{0'}$ 和 $[D_R]>[D_0]$ 应该支配着吉布斯自由能关联到 $[UQ]<[UQH_2]$ 的可能增加。在 $x=L$ 的边界处有同样的分析，导致了如下的结果：

$$\Delta G = -2F(E_A^{0'} - E_{UQ}^{0''}) + RT\ln\left(\frac{[A]^2[UQ]}{[A_0]^2[UQH_2]}\right) \tag{8-213}$$

不等式 $E_{UQ}^{0''}<E_A^{0'}$，$[A_0]>[A_R]$ 均自发地支持 $\Delta G<0$。稳定态的能量代谢产生了 $[A_0]>[A_R]$，以及在 $x=L$ 边界层的扩散过程导致的 $[UQ]>[UQH_2]$。因此，$E_{UQ}^{0''}<E_A^{0'}$，$[A_0]>[A_R]$ 肯定地控制了关联到 $[UQ]>[UQH_2]$ 的吉布斯自由能的增加。还应该注意到，由于 $E_{UQ}^{0''}=E_{UQ}^{0'}+\Delta p$，过高的正的能量差 Δp 使得反应方程式 8-211 向右的进行更加困难。对于足够高的正的能量差 Δp，反应方程式 8-211 的自发方向将是向左进行的。

考虑膜的一个小的横断面。用 X_0，Y_0 分别表示在 $x=0$ 处边界层横断面区域 UQH_2 和 UQ 的分子数，而 $x=L$ 处的横断面区域内的相对应的分子数则分别用 X_L，Y_L 表示。用

$f(x,t)$ 表示在 $x=0$ 到 $x=L$ 之间 UQH_2 的密度，$g(x,t)$ 则相应表示 UQ 的密度。辅酶醌的总数应满足以下方程：

$$X_0 + X_L + \int_0^L f(x,t)\mathrm{d}x + Y_0 + Y_L + \int_0^L g(x,t)\mathrm{d}x = Q \tag{8-214}$$

在闭区间 $x \in [0,L]$，分子密度满足扩散方程：

$$\frac{\partial}{\partial t} f(x,t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2} f(x,t) \tag{8-215}$$

$$\frac{\partial}{\partial t} g(x,t) = D\frac{\partial^2}{\partial x^2} g(x,t) \tag{8-216}$$

在这里，假设 UQH_2 和 UQ 的扩散系数相同。在边界层内，有质量反应方程：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}X_0 = -\alpha_0 X_0 + \beta_0 Y_0 + D\frac{\partial}{\partial x} f(0,t) \tag{8-217}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}Y_0 = -\beta_0 Y_0 + \alpha_0 X_0 + D\frac{\partial}{\partial x} g(0,t) \tag{8-218}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}X_L = -\alpha_L X_L + \beta_L Y_L - D\frac{\partial}{\partial x} f(L,t) \tag{8-219}$$

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}Y_L = +\alpha_L X_L - \beta_L Y_L - D\frac{\partial}{\partial x} g(L,t) \tag{8-220}$$

这里的下标表示所涉及的边界层。上述方程中的第三项均表示从相应空间输入、输出膜的扩散流。根据第三项的符号，可以看出式 8-216、式 8-217 两个方程表示了 $x \geqslant 0$ 的由边界层向右的扩散流，而式 8-218，式 8-219 则表示了 $x \leqslant L$ 的由边界层向左的扩散流。本扩散过程的边界条件可以写为：

$$\left.\begin{aligned} f(0,t) = \frac{X_0}{\delta}, \quad g(0,t) = \frac{Y_0}{\delta} \\ f(L,t) = \frac{X_L}{\delta}, \quad g(L,t) = \frac{Y_L}{\delta} \end{aligned}\right\} \tag{8-221}$$

这样的边界条件等于边界层内的密度与膜边界上的密度。

方程式 8-217、式 8-220 中的反应速率常数 α,β 包含了电子施主、受主的影响。例如，考虑由方程式 8-210 所描述的在 $x=0$ 的边界层上的反应，如果剔除了扩散流项，则反应将被描述为：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}X_0 = -\alpha_0[\mathrm{D_0}]^2 X_0 + b_0[\mathrm{D_R}]^2 Y_0 \tag{8-222}$$

用关系到平衡常数 K 的速率恒定的比例：

$$K = \exp\left[-\frac{\Delta G^{0'}}{RT}\right] = \frac{b_0}{a_0} \tag{8-223}$$

$$\Delta G^{0'} = -2F(E^{0'}_{\mathrm{UQ}} - E^{0'}_{\mathrm{D}}) \tag{8-224}$$

由于质子的影响已被吸收到氧化还原势式 8-224 的标准状态，在方程式 8-222 中已经

把质子的直接分布消去。然而，在反应方程式 8-210 中，质子所表现的实际形式是 H_3O^+，方程的右边，即反应生成物这一边包含了水分子项 $2H_2O$，其影响也被吸收到标准态的氧化还原势中。因此在方程式 8-210 和式 8-222 中的恒定速率具有关系：

$$\alpha_0 = a_0[D_0]^2, \quad \beta_0 = b_0[D_R]^2 \tag{8-225}$$

如果 $\Delta G^{0'} \leqslant 0$，则有 $b_0 \geqslant a_0$，如果稳定态的能量代谢保持 $[D_R] > [D_0]$，则有 $\beta_0 > \alpha_0$。在边界 $x = L$ 处，我们可以得到平行的分析：在稳定态，如果能量代谢保持 $[A_0] > [A_R]$ 而且能量差 Δp 不是太大则有不等式 $\alpha_L > \beta_L$。这些不等式表明了在醌的扩散中氧化还原能影响边界条件的方式。

可以容易地得到方程式 8-214 ~ 式 8-220 在边界条件式 8-221 下的定态解。和以往一样，用下标 s 表示定态，得到密度函数的解的形式：

$$f_s(x) = f_0 - \frac{x}{L}(f_0 - f_L) \tag{8-226}$$

$$g_s(x) = g_0 - \frac{x}{L}(g_0 - g_L) \tag{8-227}$$

密度函数中的常数满足以下关系：

$$f_0 = \frac{X_{0s}}{\delta}, \quad g_0 = \frac{Y_{0s}}{\delta}, \quad f_L = \frac{X_{Ls}}{\delta}, \quad g_L = \frac{Y_{Ls}}{\delta} \tag{8-228}$$

$$X_{0s} + X_{Ls} + \frac{L}{2}(f_0 + f_L) + Y_{0s} + Y_{Ls} + \frac{L}{2}(g_0 + g_L) = Q \tag{8-229}$$

将式 8-226、式 8-227 代入质量反应方程式 8-217、式 8-220，实施一定的代数运算，则得到泛醌的数密度在稳定态下的解为：

$$X_{0s} = \frac{Q\delta}{L + 2\delta} \frac{\beta_0(\alpha_L + \beta_L) + r(\beta_0 + \beta_L)}{r(\alpha_0 + \alpha_L + \beta_0 + \beta_L) + (\alpha_0 + \beta_0)(\alpha_L + \beta_L)} \tag{8-230}$$

$$Y_{0s} = \frac{Q\delta}{L + 2\delta} \frac{\alpha_0(\alpha_L + \beta_L) + r(\alpha_0 + \alpha_L)}{r(\alpha_0 + \alpha_L + \beta_0 + \beta_L) + (\alpha_0 + \beta_0)(\alpha_L + \beta_L)} \tag{8-231}$$

$$X_{Ls} = \frac{Q\delta}{L + 2\delta} \frac{\beta_L(\alpha_0 + \beta_0) + r(\beta_0 + \beta_L)}{r(\alpha_0 + \alpha_L + \beta_0 + \beta_L) + (\alpha_0 + \beta_0)(\alpha_L + \beta_L)} \tag{8-232}$$

$$Y_{Ls} = \frac{Q\delta}{L + 2\delta} \frac{\alpha_L(\alpha_0 + \beta_0) + r(\alpha_0 + \alpha_L)}{r(\alpha_0 + \alpha_L + \beta_0 + \beta_L) + (\alpha_0 + \beta_0)(\alpha_L + \beta_L)} \tag{8-233}$$

这里的 r 是影响扩散速率，定义为：

$$r = \frac{D}{L\delta} \tag{8-234}$$

从扩散系数的方程式 8-208 和 L、δ 的数量，立即得到 r 的数量级为 $10^7 s^{-1}$。通常，这样的数要比 α,β 大几个数量级。这就是定态解的应用。等式 8-228 中所描述的方程式 8-226、式 8-227 的主要量是膜边界之间的分子密度差 $X_{0s} - X_L$ 和 $Y_{0s} - Y_{Ls}$。在此差值中，分子上的 r 因数被消去后，有：

$$-(Y_{0s} - Y_{Ls}) = X_{0s} - X_{Ls}$$

$$=\frac{Q\delta}{L+2\delta}\frac{\beta_0\alpha_L-\alpha_0\beta_L}{r(\alpha_0+\alpha_L+\beta_0+\beta_L)+(\alpha_0+\beta_0)(\alpha_L+\beta_L)} \tag{8-235}$$

由方程式 8-225 所导出的不等式，使得式 8-235 右边的值显然为正。因此，由方程式 8-226 给出的 UQH_2 的定态形式解显示出在膜层内（$x\in(0,L)$）沿 x 正方向线性减少，而 UQ 的定态形式解却沿 x 的负方向线性减少。膜层内的 UQH_2 和 UQ 稳定态扩散流则相应地解出为：

$$-D\frac{\partial}{\partial x}f_s(x)=\frac{D}{L\delta}(X_{0_s}-X_{L_s})>0 \tag{8-236}$$

$$-D\frac{\partial}{\partial x}g_s(x)=\frac{D}{L\delta}(Y_{0_s}-Y_{L_s})<0 \tag{8-237}$$

至此，得到了跨膜的大分子的逆输运问题的扩散模型解。而对于粒子跨膜的逆输运，并不能得到如此的解析解，只能够通过棘轮势的讨论得到数值解。这样的两种流恰巧构成了分子马达的循环（就像卡诺循环一样）。

8.6　布朗马达的效率

8.6.1　布朗马达效率的渐进解析形式——与卡诺效率的比较

对于分子马达效率的研究，现已经形成了一个很专门的领域。布朗马达的效率是由哪些因素确定的？布朗马达的效率与通常的卡诺热机效率相比，究竟有多大的差异？这些问题无论在理论还是在实际应用中都不具有极为重要的意义。

目前广泛接受的分子马达的效率是布朗粒子在时间周期内的单位时间的平均机械功与相同时间内外驱动（$f(t)$ 或 $y(t)$）馈入的平均净功率之比 R，即：

$$R=\frac{\langle\dot{x}\rangle F}{\langle P_i\rangle} \tag{8-238}$$

式中，F 为布朗粒子所受到的负载力；$\langle\dot{x}\rangle$ 为布朗粒子的平均速率；$\langle P_i\rangle$ 为外驱动输入的净功率。这些参量的平均是关于时间周期的平均。

像卡诺循环一样，布朗热机（分子马达）严格地在具有不同温度的两个热浴之间工作。布朗工质（布朗粒子）的作用是把热能转换为机械功（逆势场梯度的输运）。布朗热机具有两个主要特征：（1）该热机的循环运转是自动进行的；（2）布朗热机被同时与工质相接触的两个热源的有限温差所驱动；因此布朗热机系统的工作是处于非平衡态的。

为了简单、方便地描述和讨论布朗热机的工作情况，在此采用简化的一维过阻尼布朗系统，该系统中布朗粒子的运转是由于热浴温度的空间均匀性的破缺所导致。在相空间中的几率密度 $P(p,q)$ 遵从克莱默斯方程：

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}P(p,q)&=-\left(\frac{\partial J_q}{\partial q}+\frac{\partial J_p}{\partial p}\right)\\&=K(q)\frac{\partial}{\partial p}P(p,q)-\frac{p}{m}\frac{\partial}{\partial q}P(p,q)+\\&\quad\frac{\eta}{m}\frac{\partial}{\partial p}\left[pP(p,q)+mk_BT(q)\frac{\partial}{\partial p}P(p,q)\right]\end{aligned} \tag{8-239}$$

在上述方程中，$K(q) = -\partial U(q)/\partial q$；$\eta, m, J_q, J_p$ 分别对应表示摩擦系数、布朗粒子的质量、空间及动量空间的几率流。而势函数 $U(q)$ 满足 $U(q) = U_r(q) + gq$，等式右边第一项是周期为 L 的空间周期势，第二项中的 $g>0$ 是普通斜率的梯度，该项对应负载力。假设温度与势一样具有相同的空间周期 $T(q+L) = T(q)$。在该棘轮系统中，存在具有不同温度的两个热浴，T_h 表示高温热浴的温度，T_l 表示低温热浴的温度。因此在一个空间周期中，热浴对布朗粒子的影响有两个转换点。在此为简单起见将讨论限制在温差较小的情况，即 $T_h/T_l = O(1)$。由于高温热浴对布朗粒子所做的功多于低温热浴所做的功，可以预料布朗热机中这种普通的单自由度的运动是源于热浴的温度差。假设有两个做功的布朗粒子在爬越势垒，一个在高温热浴之中，另一个在低温热浴之中。那么，在高温热浴中做功的粒子爬过势垒的频率高于低温热浴中爬过势垒的频率，这就导致了系统中的普遍的运动。因此，可以正比于几率流而积累功。为了作简便的分析，考虑系统中的布朗粒子为全同粒子。考虑全体系统的平均，可得每一个粒子的能量为机械能 $E = p^2/2m + U(q)$。

可以推测，如果在物理上可以将输运点上的不可逆热运转忽略，则布朗热机的效率与卡诺热机的效率相同。在所导致的几率流为有限时，任何布朗马达是不可逆的。如果布朗热机的运转效率是卡诺效率的话，系统就应该是处在“停转状态”，在该状态下的空间几率流消失 $J_q(q) = 0$（相应于过阻尼描述），或者相应于欠阻尼状态的动量空间的几率流为零 $\int J_q(p,q)\mathrm{d}p = 0$。虚拟态的运转需要这种停转状态。因此要估计在转换点的热流是否可逆和怎样可逆的，这可通过停转状态克莱默斯方程的定态解实现。为了实现这个目的，将讨论限制在一个特殊的区间 $q \in [-l_h, l_l]$。这个特定的区间以转换点 $q=0$ 为中心；l_h、l_l 分别表示从转换点到高温热浴和到低温热浴的空间宽度，它满足以下不等式：

$$l_{th} \ll l_x \ll l_x, \quad (x = h, l) \tag{8-240}$$

这里的 l_h、l_l 分别是高温热浴和低温热浴的宽度（$l_l + l_h = L$）。l_{th} 是转换区间的特征长度的标度，该区间的几率密度与热平衡态的几率密度不同。长度 l_{th} 是热力学速率 $v_{th}(\sim \sqrt{k_B T/m})$ 与速度相关时间 $\tau(=m/\eta)$ 的乘积 $l_{th} \sim v_{th}\tau$。l_x 的选择在满足不等式 8-240 时，对以后的讨论并不产生影响。虽然在此讨论的仅仅是一个转换区域，但是与其他区域的反对称行为并无不同。至此以后将使用归一化的概率密度 $\rho(p,q)$，定义为：

$$\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p\int_{-l_h}^{l_l}\rho(p,q)\mathrm{d}q = 1 \tag{8-241}$$

在以上的基本条件确定后，就可以阐明从热浴到做功粒子的不可逆的热传输。克莱默斯方程式 8-239 的右边由两部分组成。第一部分由第一项和第二项组成，这是作用于概率密度 $\rho(p,q)$ 上的刘维尔算符，表现为能量。第二部分则为最后一项，描述热浴与粒子之间的能量转换；该部分的动量空间的几率流被写为：

$$J_p^{ir} = -\left(\frac{\eta}{m}\right)\left[p\rho(p,q) + mk_B T(q)\frac{\partial}{\partial p}\rho(p,q)\right] \tag{8-242}$$

由于几率流消失 $J_p^{ir} = 0$，则平衡态的几率密度满足玻耳兹曼分布为：

$$\rho(p,q) \propto \exp\left\{-\left[\frac{p^2}{2m} + U(q)\right]/k_B T\right\} \tag{8-243}$$

能量流只能够在区域 $q \in [-l_h, l_l]$ 通过 J_p^r 被描述。单位时间内从热浴到粒子的平均热传输为：

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}Q_h}{\mathrm{d}t} \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \int_{l_h}^{0} \frac{\partial E}{\partial p} J_p^r \mathrm{d}p = -\int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \int_{l_h}^{0} \frac{p\eta}{m^2} \left[p\rho(p,q) + m\mathrm{k_B}T(q) \frac{\partial \rho(p,q)}{\partial p} \right] \mathrm{d}q \tag{8-244}$$

在动量空间分布积分，且考虑几率密度的边界性质：密度函数 $\rho(p,q)$ 在动量空间的无穷远边缘处以指数趋于零，则有：

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}Q_h}{\mathrm{d}t} \right\rangle = -2\frac{\eta}{m} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{d}p \int_{l_h}^{0} \left[\frac{p^2}{2m} - \frac{\mathrm{k_B}T(q)}{2} \right] \rho(p,q) \mathrm{d}q$$

$$= -2\frac{\eta}{m} \left\langle \frac{p^2}{2m} - \frac{\mathrm{k_B}T_h}{2} \right\rangle_h \tag{8-245}$$

这就是从热浴到粒子的热传输公式。当系统与热浴处于热平衡时，因为热平衡理论要求：$\langle p^2/2m \rangle = \mathrm{k_B}T/2$，则热传输消失 $\left\langle \frac{\mathrm{d}Q_h}{\mathrm{d}t} \right\rangle = 0$。这也说明了全同粒子与热浴之间的能量变化仅仅在热传输点 $q = 0$ 附近有控制地位，在这里的粒子的平均动能偏离了能量均分定律的 $\mathrm{k_B}T/2$。

接着讨论能量是怎样在转换点附近流动的。作为停转状态，几率密度函数 $\rho(p,q)$ 是定态的；因此能量密度也是定态的，亦即下式不显含时间：

$$\rho_E(q) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{p^2}{2m} + U(q) \right] \rho(p,q) \mathrm{d}p \tag{8-246}$$

由于停转状态没有做功，能量守恒则要求：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \langle Q_h + Q_l \rangle = 0 \tag{8-247}$$

这说明了从高温热浴流到粒子的热全部流到了低温热浴：

$$\frac{\mathrm{d}Q_h}{\mathrm{d}t} = -\frac{\mathrm{d}Q_l}{\mathrm{d}t} \tag{8-248}$$

也应该注意到在停转态，由于效率的核心因素（功）不存在，效率应该为零，除非 $\langle \mathrm{d}Q_h/\mathrm{d}t \rangle = \langle \mathrm{d}Q_l/\mathrm{d}t \rangle = 0$。仅当方程式 8-245 为零时，虚拟过程是可逆的。因此，$\langle \mathrm{d}Q_h/\mathrm{d}t \rangle$ 足以表征停转态中的过程。还应该注意到下述方程也是可以被导出的：

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}Q_h}{\mathrm{d}t} \right\rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p^3}{2m^2} \rho(p,q) \bigg|_{q=0} \mathrm{d}p \tag{8-249}$$

这个公式证明了不可逆的热传输对应着精细的结构，那就是在转换点的布朗粒子的动能。

例如，根据气体的运动理论，系统中存在着有限的热传输流 I，具有有限质量和摩擦系数的布朗粒子穿过不同温度的两个区域；即使两个热浴与系统没有直接的接触。这暗示了 $I = \langle \mathrm{d}Q_h/\mathrm{d}t \rangle > 0$。注意，这与过阻尼情形下流为零的假设不一致。

在过阻尼极限（$\eta \to \infty / m \to 0$）情形，可以考虑热传输流的渐进行为。要得到如此的渐进行为，使用任意单位位置的相应的单位质量和摩擦（$m = 1 = \eta$）的热传输流 I^* 是十

分方便的。利用方程式 8-245，对应的热传输流可以写作：

$$I^* = -2\left\langle\frac{p^2}{2}-\frac{\mathrm{k_B}T}{2}\right\rangle_h = -2\int_{-\infty}^{+\infty}\mathrm{d}p\int_{-l_h}^{0}\left(\frac{p^2}{2}-\frac{\mathrm{k_B}T_h}{2}\right)\rho^*(p,q)\,\mathrm{d}q \tag{8-250}$$

式中，$\rho^*(p,q)$ 是对应状态 $m = 1 = \eta$ 的几率密度。把任意质量和摩擦系数的几率密度 $\rho(p,q)$ 称为普通几率密度，对应的流为普通热传输流。这里所作的简化对结论的本质没有影响，仅仅是为了讨论的方便。在简化的对应状态，转换区域（该区间内动量空间的概率密度是偏离平衡态的）的特征长度表示为 $l_{th}^* = v_{th}^*\tau^* = \sqrt{\mathrm{k_B}T}$。

要根据简化的相应热传输式 8-250 来估计一般的热传输式 8-244，必须要建立起普通密度函数与简化对应密度之间的关系。当考虑过阻尼渐进行为时，克莱默斯方程中的势项 $K\partial\rho/\partial p$ 可以被忽略。在该方程中使用定态条件 $\partial/\partial t = 0$，得到描述相空间中边界条件点 $q=0$周围的定态流的简化方程：

$$\frac{p}{m}\frac{\partial\rho(p,q)}{\partial q} = \frac{\eta}{m}\frac{\partial}{\partial p}\left[p\rho(p,q) + m\mathrm{k_B}T(q)\frac{\partial\rho(p,q)}{\partial p}\right] \tag{8-251}$$

上面的这个方程关于 $m\eta$ 具有标度的性质，即普通的密度函数 $\rho(p,q)$ 可以用相应简化的密度函数 $\rho^*(p,q)$ 表示：

$$\rho(p,q) = c\rho^*\left(\frac{p}{\sqrt{m}},\frac{\eta}{\sqrt{m}}q\right) \tag{8-252}$$

这里的常数因子 c 由归一化关系确定。

若 q 离开转换点 $q=0$ 的距离远于特征长度 l_{th}，则布朗粒子离开高温区，具有高温区经历的布朗粒子的几率密度接近平衡态的形式：

$$\rho_h(p,q) = C_h\exp[-p^2/2m\mathrm{k_B}T_h],\quad (q \ll -l_{th}) \tag{8-253}$$

相应的低温区经历的布朗粒子的密度函数为：

$$\rho_l(p,q) = C_l\exp\{-p^2/2m\mathrm{k_B}T_l\},\quad (q \gg l_{th}) \tag{8-254}$$

系数 C_h, C_l 要求满足几率流的连续的边界条件，因此我们有：

$$C_hT_h^{3/2} = C_lT_l^{3/2} \tag{8-255}$$

这主要由过阻尼极限的条件导数所确定，剩下的确定 C_x 的条件是归一化条件。需要说明的是，即使由于转换区域的特征标度 l_{th} 远小于宽度 l_x：$l_{th}/l_x \ll 1$，$(x = h, l)$ 而导致了转换区域的分布被忽略，几率密度的归一化条件总是由统计性质给出。于是 C_h, C_l 被确定为：

$$\left.\begin{aligned} C_h &= \frac{1}{\sqrt{2\pi m\mathrm{k_B}T_h}}\frac{T_l}{T_ll_h + T_hl_l} \\ C_l &= \frac{1}{\sqrt{2\pi m\mathrm{k_B}T_l}}\frac{T_h}{T_ll_h + T_hl_l} \end{aligned}\right\} \tag{8-256}$$

利用式 8-256 和式 8-252 得到两个归一化的几率密度之间的关系：

$$\rho(p,q) = \frac{1}{\sqrt{m}}\rho^*\left(\frac{p}{\sqrt{m}},\frac{\eta}{\sqrt{m}}q\right) \tag{8-257}$$

注意，这个关系即使在转换区间也是有效的。

至此，可以用相应简化的热传输 I^* 来表示普通形式的热传输 I。将 I 写作：

$$I = -2\frac{\eta}{m}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\int_{-l_h}^{0}\left(\frac{p^2}{2m}-\frac{\mathrm{k_B}T_h}{2}\right)\rho(p,q)\mathrm{d}q \tag{8-258}$$

作变量代换：$p' = p/\sqrt{m}, q' = (\eta/\sqrt{m})q$，则得到转换流的普通表达形式为：

$$I = -2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\int_{-\eta l_h/\sqrt{m}}^{0}\left(\frac{p^2}{2}-\frac{\mathrm{k_B}T_h}{2}\right)\rho\left(\sqrt{m}\,p,\frac{\sqrt{m}\,q}{\eta}\right) \tag{8-259}$$

考虑方程式 8-257，即得：

$$I = -2\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\int_{-\eta l_h/\sqrt{m}}^{0}\left(\frac{p^2}{2}-\frac{\mathrm{k_B}T_h}{2}\right)\frac{1}{\sqrt{m}}\rho^*(p,q) \tag{8-260}$$

这个积分仅仅在特征长度为 l_{th} 的转换点附近起支配作用。对于过阻尼条件 $\eta\rightarrow\infty, m\rightarrow 0$，下面的不等式依然成立：

$$l_{th}^* \ll l_h \ll \frac{\eta l_h}{\sqrt{m}} \tag{8-261}$$

因为式 8-260 中，与 $q\in[-l_h,0]$ 相比较，间隔 $q\in[-\eta l_h/\sqrt{m},-l_h]$ 对积分的贡献被忽略，因此可以充分地将 $q\in[-l_h,0]$ 代替 $q\in[-\eta l_h/\sqrt{m},-l_h]$。使用方程式 8-250，可以得到所需要的主要结果：

$$I = -\frac{2}{\sqrt{m}}\int_{-\infty}^{\infty}\mathrm{d}p\int_{-l_h}^{0}\left(\frac{p^2}{2}-\frac{\mathrm{k_B}T_h}{2}\right)\rho^*(p,q)\mathrm{d}q = \frac{1}{\sqrt{m}}I^* \tag{8-262}$$

因为转换区间的特征长度在过阻尼极限下为零，因此这个标度性质是严格的渐进行为。

根据这个结果，可以知道在过阻尼极限下，转换点的不可逆热传输并不会减少。形成过阻尼极限的一种方法是增加摩擦系数 η，这样情形的热传输不会减少，因为热传输不依赖于 η。另一种途径是减少布朗粒子的质量 m，此时的热传输亦不会减少；因为此时将提升布朗粒子的功率。也就是说过阻尼过程中在两个热浴之间的不可逆热传输不会减少。热流是几率密度在动量空间中转换点的对称性破缺的结果；因为如果在相空间的几率密度是对称的，则热传输消失。这可由方程式 8-249 看出。

由于几率流的变化依赖于参量 η、m 的改变，系统可能输出的功也会随过阻尼极限而变。然而，无论非零的热传输 I 表现出来与否，系统在任意条件（包括非停转状态）下不能达到卡诺效率这一结论仍然不明显。因此，增加了过阻尼不可逆热传输的过程，将阐明功和热传输导致的功，从而得到布朗热机效率的显然表达式。

回到克莱默斯方程式 8-239，当考虑布朗系统的功输出时，不得不考虑动量的自由度，因为功仅仅是位移的函数。我们用系统的几率密度为 $P(q)$ 的过阻尼福克—普朗克方程来估算功。该方程可写为：

$$\frac{\partial}{\partial t}P(q) = -\frac{\partial}{\partial q}J(q) = \frac{1}{\eta}\frac{\partial}{\partial q}\left[\frac{\partial U(q)}{\partial q}+\frac{\partial(\mathrm{k_B}T(q))}{\partial q}\right]P(q) \tag{8-263}$$

这里应用了周期性边界条件 $P(0)=P(L), \mathrm{d}P/\mathrm{d}q|_{q=0} = \mathrm{d}P/\mathrm{d}q|_{q=L}$。在过阻尼极限的依赖于系统位移的显然的质量消失。在稳定态，$\partial P(q)/\partial t = 0$，空间的几率流独立于 q。几

率流的形式为：

$$J = -\frac{1}{\eta}\left[\frac{\partial U(q)}{\partial q} + \frac{\partial[k_B T(q)]}{\partial q}\right]P(q) \tag{8-264}$$

关于密度函数的 $P(q)$ 的方程为：

$$\left[\frac{\partial U(q)}{\partial q} + \frac{\partial[k_B T(q)]}{\partial q}\right]P(q) = 0 \tag{8-265}$$

这个方程说明摩擦系数的变化并不影响几率密度 $P(q)$。但是，方程式 8-264 给出的几率流的标度为 $J \propto \eta^{-1}$。对于固定的负载势，布朗粒子单位时间的做功 $\mathrm{d}W/\mathrm{d}t$ 正比于几率流。但是，唯一的过程 $\eta \to \infty$ 没有导致系统为卡诺效率，因为导致的正比于 J 的功在不可逆热式 8-262 增加时并不减少。

要得到与功相关的质量，考虑遵从斯托克斯定理且具有半径 r_B 的做功粒子，这里的质量和摩擦系数由一个参数 r_B 指定：$\eta \propto r_B, m \propto r_B^3$。因此具有 $\mathrm{d}W/\mathrm{d}t \propto J \propto \eta^{-1} \propto r_B^{-1}$。独立于功的不可逆热传输 $\mathrm{d}Q_{irr}/\mathrm{d}t$ 正是热传输式 8-262。因此具有：

$$\frac{\mathrm{d}Q_{irr}}{\mathrm{d}t} \propto m^{-1/2} \propto r_B^{-3/2} \tag{8-266}$$

功导致的热传输 Q_W 正比于功 W，而功 W 正比于几率流式 8-260。这三个成分确定了效率 η_r，其间关系可以写为：

$$\eta_r = \frac{\mathrm{d}W/\mathrm{d}t}{\mathrm{d}Q_W/\mathrm{d}t + \mathrm{d}Q_{irr}/\mathrm{d}t} = \frac{c_1 r_B^{-1}}{c_2 r_B^{-1} + c_3 r_B^{-3/2}} = \frac{c_1}{c_2 + c_3/\sqrt{r_B}} \tag{8-267}$$

式中，c_1, c_2, c_3 是常数。这个结果显示了当取过阻尼极限 $r_B \to 0$ 时，效率单调地趋于零。即使在同一周期中存在另一个转换点时，这一结果也不发生改变，因为这两个渐进行为是相同的。

8.6.2 周期势驱动的布朗马达的整流效率

8.6.2.1 布朗马达效率定义的缺陷

前面已经论述了布朗马达的效率达不到卡诺热机的效率。所定义的效率是唯象的，很难直接应用到具体的模型。该效率的定义实际上是等价于该系统输出的功与输入能量之比。在周期势场中布朗马达的效率通常也被定义为粒子克服阻尼所做的功与输入能量之比。或者说势场中的布朗马达的效率是将能量转化为与负载相关的势能之比。因此负载必然地被包含在效率的定义之中。在闪烁棘轮模型中，独立于时间的势能的梯度部分对应了负载而被结合到系统之中，布朗粒子则逆着势能梯度而做功。从这个意义上来说，当负载为零时，布朗马达的效率亦为零。

对于无负载的系统一点也没有利用输入能量的说法存在一些问题。当然，布朗马达可以是将部分输入能量转换为势能而储存于系统。但是从根本上来说，布朗马达的目的是使粒子做定向运动。假如说有两个布朗粒子“A”、“B”消耗掉相同的输入能量。粒子 A 往复跳跃，平均来说在一个方向运动；在给定的时间内到达目的地。而粒子 B 在相同的时间内也往复跳跃，没有实现一个方向的运动，因此没有到达目的地。很显然，A 粒子比 B 粒子很有效地利用了输入能量。但是两个粒子的转换效率为零。受这一观点的激发，

Derenyi等人提出了并不依赖负载的一种新的效率定义。首先要确定任务，也就是在给定时间 τ 内马达输运通过一定的距离 L；则马达的效率定义为完成这一任务（功）所需的最低能量与输入能量之比。这一处理是平常的而且可以方便地应用到化学过程和热机之中。还可以作另一种探讨，也即是能量范畴的朗之万动力学；从这一动力学模型，可以很自然地得到新的效率定义，“整流效率”。

8.6.2.2 能量守恒

考虑热浴中的布朗粒子。系统可以用动量表现的朗之万方程描述：

$$\frac{dp}{dt} = -\eta p + \xi(t) - \frac{\partial}{\partial x}U(x,t) \tag{8-268}$$

$$\frac{p}{m} = \frac{dx}{dt} \tag{8-269}$$

这里的 x 表示布朗粒子的空间位置；p 表示动量；m 为布朗粒子的质量，η 为摩擦系数摩擦力，ηp 是热浴对布朗粒子的作用；$U(x,t)$ 是显含时间的势；假设该势可以展开为两项的组合：

$$U(x,t) = U_0(x,t) + Fx \tag{8-270}$$

这里的 F 是负载，$U_0(x,t)$ 是关于 x、t 的周期函数。随机力 $\xi(t)$ 考虑为高斯白噪声。则动力学式 8-268、式 8-269 可以改写为：

$$dp = -\eta p dt + dW(t) - \frac{\partial}{\partial x}U(x,t)dt \tag{8-271}$$

$$dx = \frac{p}{m}dt \tag{8-272}$$

这里 $dW(t) = \int_t^{t+dt}\xi(t)dt$ 表示 Wiener 过程在时间间隔 dt 的增量，满足下列关系：

$$\langle dW(t)\rangle = 0$$
$$\langle (dW(t))^2\rangle = 2m\eta k_B T dt \tag{8-273}$$

基于方程式 8-271、式 8-272，可以讨论能量守恒。用 p/m 乘以方程式 8-271 两边，得到如下的结果：

$$\frac{p}{m}dp = -\eta\frac{p^2}{m}dt + \frac{p}{m}dW(t) - \frac{\partial}{\partial x}U(x,t)\frac{p}{m}dt \tag{8-274}$$

由于考虑的是定态的能量守恒，而对关于平均行为的涨落不感兴趣，因此对式 8-274 作长时平均，得到：

$$\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\frac{p(t)}{m}dp(t) = -\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\eta\frac{p^2}{m}dt + \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\frac{p}{m}dW(t) - \frac{1}{\tau}\int_0^{\tau}\frac{\partial}{\partial x}U(x,t)\frac{p}{m}dt \tag{8-275}$$

对于无限长的时间间隔 dt，仍然有：

$$\frac{1}{m}\int_t^{t+dt}p(t)dp(t) = \frac{1}{m}\left[\frac{p(t)+p(t+dt)}{2}\right][p(t+dt)-p(t)]$$
$$= \frac{1}{2m}[p^2(t+dt) - p^2(t)] = \int_t^{t+dt}d\left(\frac{p^2}{2m}\right) \tag{8-276}$$

而方程式 8-275 的左边为零：

$$\lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_{t}^{t+\mathrm{d}t}\frac{p(t)}{m}\mathrm{d}p(t) = \lim_{\tau\to\infty}\frac{1}{\tau}\int_{t}^{t+\mathrm{d}t}\mathrm{d}\left(\frac{p^2(t)}{2m}\right)$$

$$= \lim_{\tau\to\infty}\frac{p^2(\tau)-p^2(0)}{2m\tau} = 0 \tag{8-277}$$

这里的动量函数被认为是有界的。

式 8-275 右边的第一项表示摩擦力的功率。定义平均动量 $\bar{p} = (1/\tau)\int_0^\tau p(t)\mathrm{d}t$，动量的增量为 $\delta p = p(t) - p$，于是摩擦力的功率可以写为：

$$\frac{1}{t}\int_0^t \eta\frac{p^2}{m}\mathrm{d}t = \frac{\eta}{m}\overline{p^2} = \frac{\eta}{m}\overline{(\bar{p}+\delta p)^2} = \frac{\eta}{m}\bar{p}^2 + \frac{\eta}{m}\overline{\delta p^2} \tag{8-278}$$

式 8-275 右边的第二项涉及到随机力做的功，类似于式 8-266 的处理，对于无限长时间间隔 $\mathrm{d}t$，有：

$$\int_{t_i}^{t_i+\mathrm{d}t}p(t)\mathrm{d}W(t) = \left[\frac{p(t_i)+p(t_i+\mathrm{d}t)}{2}\right]\mathrm{d}W(t_i) = \left[p(t_i)+\frac{\mathrm{d}p(t_i)}{2}\right]\mathrm{d}W(t_i)$$

$$= p(t_i)\mathrm{d}W(t_i) + \frac{\mathrm{d}W(t_i)}{2} \tag{8-279}$$

由于 $\mathrm{d}W(t) = W(t+\mathrm{d}t) - W(t)$, $\mathrm{d}p(t) = p(t+\mathrm{d}t) - p(t)$，由能量守恒方程式 8-271 即可得到：

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\frac{p(t)}{m}\mathrm{d}W(t) = \eta k_B T \tag{8-280}$$

式 8-275 右边的第三项为外场做功的速率。由式 8-270、式 8-273、得到：

$$\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\frac{\partial}{\partial x}U(x,t)\frac{p}{m}\mathrm{d}t = \frac{1}{\tau}\int_0^\tau\frac{\partial}{\partial x}U_0(x,t)\mathrm{d}t + \frac{1}{\tau}\int_0^\tau L\frac{p}{m}\mathrm{d}t$$

$$= \frac{1}{\tau}\int_0^\tau\frac{\partial}{\partial x}U_0(x,t)\mathrm{d}t + L\frac{\bar{p}}{m} \tag{8-281}$$

将方程式 8-277、式 8-278、式 8-280、式 8-281 代入方程式 8-275，得到定态的能量守恒方程：

$$-\frac{1}{\tau}\int_0^\tau\frac{\partial}{\partial x}U_0(x,t)\mathrm{d}x(t) = \frac{F}{m}\bar{p} + \frac{\eta}{m}\bar{p}^2 + \eta\left[\frac{\overline{\delta p^2}}{m} - k_B T\right] \tag{8-282}$$

这个方程是普适的，与模型的细节无关。

8.6.2.3　整流效率的驱动

为了研究和解释方程式 8-282，考虑闪烁势棘轮马达。如前所述，闪烁势可以表示为 $U_0(x,t) = f(t)V(x)$。相应的分离函数为：

$$
\left.\begin{aligned}
f(t) &= \begin{cases} 1, & t \in [0, t_{on}) \\ 0, & t \in [t_{on}, t_{on} + t_{off}) \end{cases} \\
V(x) &= \begin{cases} \dfrac{A}{\alpha L}x, & x \in [0, \alpha L) \\ -\dfrac{A}{(1-\alpha)L}(x - L), & x \in [\alpha L, L) \end{cases}
\end{aligned}\right\} \tag{8-283}
$$

式中，$f(t)$、$V(x)$ 分别是周期为 $t_{on} + t_{off}$、L 的周期函数。

为了抓住系统动力学的一般特征，可以对势函数 $U_0(x,t) = f(t)V(x)$ 中所体现出参数的各种值进行数值计算。这里选取的典型参数为：$\alpha = 0.1, A = 6\pi, F = 1, t_{on} = t_{off} = \pi/2$。轨道 $x(t)$、$p(t)$ 的计算是基于朗之万方程式 8-268、式 8-269。为方便计，系数均考虑为 $\eta = T = m = k_B = 1$。每一条轨道采用 20000 个时间间隔，重复 100 次（即 100 个粒子的系统平均）。粒子轨道的信息可以得到方程式 8-282 中的每一项的平均。数值计算的结果，得到下述结论：

$$
\left.\begin{aligned}
-\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} \frac{\partial U_0}{\partial x}\mathrm{d}x(t) &= 0.95 \\
\frac{F}{m}\bar{p} &= 0.10 \\
\frac{\eta}{m}\bar{p}^2 &= 0.01 \\
\eta\left[\frac{\overline{\delta p^2}}{m} - k_B T\right] &= (1.84 - 1.00)
\end{aligned}\right\} \tag{8-284}
$$

方程式 8-282 的左边用 E_{influx} 代表，表示由于外场导致的系统（布朗马达）的能量流（输入的能量流）。E_{influx} 包含了克服负载做功的部分（方程右边的第一项）、克服摩擦力做功的部分（方程右边第二项）、与热浴的涨落耗散（方程右边的第三项）。在长时间隔 τ 中，外部势体现出了 N 个周期 $N \approx \tau/(t_{on} + t_{off})$。这些周期的间隔数用 i 表示。经过第 i 个时间间隔后的位置和时间的末端坐标值表示为 $(x_{i,-}, t_{i,-})$ 和 $(x_{i,+}, t_{i,+})$，这里的下标 +、−分别表示第 i 步的前、后。输入的能量流表示为：

$$
E_{influx} = \frac{1}{\tau}\sum_i \left[U_0(x_{i,-}, t_{i,-}) - U_0(x_{i,+}, t_{i,+})\right] \tag{8-285}
$$

由蒙特卡罗方法，可以看出一般情形的布朗马达沿势能曲线向下到势能谷点，从那里获得能量。式 8-282 右边的第二、第三项可归纳为能量耗散被释放到热库中。如果所考虑的是过阻尼情形而非式 8-268 的有惯性项的朗之万动力学，则很难将耗散能划分为两个部分。这正是朗之万方法的一个优点，正是这个优点，使得我们将耗散能与定向输运联系起来。这样，即使在负载 $F = 0$ 时，布朗马达的效率仍不为零。

基于以上的讨论，自然得到布朗马达的效率（整流效率）新的定义：

$$
\eta_r = \left[\frac{F}{m}\bar{p} + \frac{\eta}{m}\bar{p}^2\right] \Big/ \left|\frac{1}{\tau}\int_0^{\tau} \frac{\partial}{\partial x}U_0 \mathrm{d}x(t)\right| \tag{8-286}
$$

这里的克服负载力所做的功和克服阻尼做定向输运的能量耗散均被看做整流的意义。由整流效率的讨论，引导出了一个相当重要的问题：输入能量是怎样被利用的？有多少能量被储存在系统中？这是目前还没有解决的问题。

8.6.3 周期驱动布朗马达整流效率

8.6.3.1 基本模型

在此，使用随机模型，计算出周期势中的布朗马达的整流效率。在此，首先考虑周期势场中的布朗马达模型。周期势中的布朗马达可以用朗之万方程描述为：

$$m\ddot{x} + \eta\dot{x} = -V'(x) + A\cos(\Omega t) + \sqrt{2\eta k_B T}\xi(t) \tag{8-287}$$

这里的棘轮势选为周期函数 $V(x) = V(x + L)$，势垒高度为 ΔV，噪声 $\xi(t)$ 为高斯白噪声。引入无量纲变量，动力学方程具有单独的时间标度。利用牛顿运动方程和二力平衡条件 $mL/\tau_0^2 = \Delta V/L$，引入特征时间 τ_0。于是得到标度变量为：

$$\hat{x} = \frac{x}{L}, \quad \hat{t} = \frac{t}{\tau_0} \tag{8-288}$$

由标度变换，得到无量纲的朗之万方程的形式为：

$$\ddot{\hat{x}} + \hat{\eta}\dot{\hat{x}} = -\hat{V}'(\hat{x}) + a\cos(\omega\hat{t}) + \sqrt{2\hat{\eta}D_0}\hat{\xi}(\hat{t}) \tag{8-289}$$

在此需要说明几点：(1) 重新标度的摩擦系数 $\hat{\eta} = (\eta/m)\tau_0$ 两个特征时间标度之比（一个是 τ_0，另一个是速度自由度的相关时间标度即 $\tau_L = m/\eta$）；(2) 标度势 $\hat{V}(\hat{x}) = V(x)/\Delta V$ 的周期为 1，势垒高度 $\Delta\hat{V} = 1$；(3) 驱动具有重新标度力强度 $a = AL/\Delta V$，其重新标度的无维度角频率为 $\omega = \Omega\tau_0$；(4) 重新标度的零平均高斯白噪声 $\hat{\xi}(t)$ 力的关联函数为：$\langle\hat{\xi}(\hat{t})\hat{\xi}(\hat{s})\rangle = \delta(\hat{t} - \hat{s})$；重新标度后的噪声强度为 $D_0 = k_B T/\Delta V$。

在这一节里，为方便模拟计算，这些变量均采用无量纲标度，而且为书写方便，顶三角号均省略。对于反对称棘轮势 $V(x) = V(x + L)$，考虑 2 个或 3 个以上的空间谐振子组合：

$$V(x) = V_0[\sin(2\pi x) + c_1\sin(4\pi x) + c_2\sin(6\pi x)] \tag{8-290}$$

式中，V_0 是归一化的势垒最大高度，参数 c_1, c_2 表征了空间的反对称性。

8.6.3.2 涨落和整流的估计

在此，关注由于初始条件和传输过程的影响效应已经停止后的反对称、周期性空间。因而，被驱动的随机过程 $x(t)$ 的主要统计性质能够用时间和系统的统计平均来描述。对于给定的量 $f(x(t))$，其时间均匀的统计性质只有在定态（输运停止后的长时间极限）下，通过驱动的时间周期和相应的系统平均后得到。在此渐进区域，时间独立的（单时间）量可通过全部的驱动周期和噪声的双重平均而得到；即：

$$\langle f\rangle = \lim_{t\to\infty}\frac{\omega}{2\pi}\int_t^{t+2\pi/\omega}\langle f(x(s))\rangle ds \tag{8-291}$$

上式中的尖括号表示对所有真实噪声的平均（系统平均）。

最主要的输运量是驱动布朗粒子的平均定向速度 $\langle v\rangle$，$v = v(t) = \dot{x}(t)$ 是一个随机过程。尤为重要的是速度 $\langle v\rangle$ 在其长时区域的平均值 $\langle v\rangle$ 附近的涨落，也就是方差：

$$\sigma_v^2 = \langle v^2 \rangle - \langle v \rangle^2 \tag{8-292}$$

布朗马达以流量 $\langle v \rangle$ 运动，该流量的值域为：

$$v(t) \in [\langle v \rangle - \sigma_v, \langle v \rangle + \sigma_v] \tag{8-293}$$

如果 $\sigma_v > \langle v \rangle$，甚至 $\sigma_v \gg \langle v \rangle$，则布朗马达可能有时会沿平均速度 $\langle v \rangle$ 的相反方向运动。

根据布朗马达的整流效率的讨论可知，有偏的外场即使不存在，由于惯性项的保留，导致能量耗散不为零，将此作为布朗马达的输出，导致效率也可不为零。根据目前的讨论，效率可视为耗散功率 $\eta\langle v \rangle^2$（关联到定向运动马达对摩擦力的克服）与输入功率（来源于时间周期率）之比。以下推导效率的表达式。

在效率定义式 8-238 中，分母 P_i 输入系统能量的速率。而表示布朗马达做功的分子 A 还没有完全一致的解释。如果把 A 看做是布朗马达在流体中运动时做功的速率，那么由于 $A \sim \langle v^2 \rangle$，对应的效率 η_i 将难以测量。因为即使马达的输运没有发生（$\langle v \rangle = 0$），A 也是很大的量（因为耗散的存在）。输运效率的更恰当的信息应该从 $A \sim \langle v \rangle$ 的关系得到。基于 $A \sim \langle v \rangle$ 的思想，输出功率用平均摩擦力乘以平均速率 $\langle \eta v \rangle \langle v \rangle$ 表示。从方程式 8-289 出发，有：

$$\mathrm{d}x = v\mathrm{d}t \tag{8-294}$$

$$\mathrm{d}v = -[\eta v + V'(x,t)]\mathrm{d}t + \sqrt{2\eta D_0}\mathrm{d}W(t) \tag{8-295}$$

这里周期势采用 $V'(x,t) = V(x) - ax\cos(\omega t)$，$W(t)$ 是维纳（Wiener）过程 $[W(t) = 0, \langle W^2(t) \rangle = t]$。

将系统和时间平均的重新标度的动能表示为 $G(v) = v^2/2$，$v = v(t)$。将 $G(v)$ 进行伊滕微分运算，得到：

$$\mathrm{d}(v^2/2) = -[\eta v^2 + vV'(x,t) - \eta D_0]\mathrm{d}t + \sqrt{2\eta D_0}\, v\mathrm{d}W(t) \tag{8-296}$$

动能变化率的系统平均（也就是所有实际维纳过程的平均，这里的系统平均用开口括号[ ]表示）结果为：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\left[\frac{v^2}{2}\right] = -[\eta[v^2] + [vV'(x)] - [va\cos(\omega t) - \eta D_0]] \tag{8-297}$$

这里对保持有维纳过程的部分我们直接采用了伊滕算符的性质。接着像式 8-291 一样对所有的时间周期求平均，于是得到：

$$\left\langle \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}v^2 \right\rangle = [v^2(t + 2\pi/\omega)] - [v^2(t)] = 0 \tag{8-298}$$

同样的，外场的贡献为：

$$\langle vV'(x) \rangle = [V[x(t + 2\pi/\omega)]] - [V[x(t)]] \tag{8-299}$$

最后得到：

$$-\eta[\langle v^2 \rangle - D_0] + P_i = 0 \tag{8-300}$$

这里的组合平均 $P_i = \langle v(t)a\cos(\omega t) \rangle$ 是单位时间内输入系统能量。由式 8-238、式

8-300,我们得到布朗马达效率的表达式为：

$$\eta_r = \frac{\langle v^2 \rangle}{|\langle v \rangle^2 + \sigma_v^2 - D_0|} = \frac{\langle v^2 \rangle}{|\langle v^2 \rangle - D_0|} \tag{8-301}$$

由上式可以看出，随着速度涨落方差 σ_v^2 的减少，布朗马达效率却增加。这正是人们所期望的：在很大的定向平均流区域，布朗马达的输运能被最优化，本质上仅表现有一些小的涨落。然而，数值模拟却揭示了涨落的作用效果大于扩散的效果 $\langle v^2 \rangle > D_0$ 。

9 Matlab 基础

Matlab 是美国 Mathworks 公司开发的新一代科学计算软件；Matlab 是英文 Matrix Laboratory（矩阵实验室）的缩写；Matlab 是一个专门为科学计算而设计的可视化计算器。利用这个计算器中的简单命令，能快速完成其他高级语言只有通过复杂编程才能实现的数值计算和图形显示。Matlab 将源程序的编写、编译、链接融为一体，用一条指令来代替，使用起来十分简便、快捷。

Matlab 具有符号运算功能，因此 Matlab 语言可以用直观的数学表达式来描述问题，从而避免烦琐的底层编程，因此可以大大提高工作效率。利用 Matlab 能够轻松完成复杂的数值计算、数据分析、符号计算、数据可视化等功能。尤其在蒙特卡罗数值模拟方法中，能将模拟结果直接地用图形表示出来。当然，Matlab 也会带来计算机运算时间较长、占用内存过多的缺点，但是在当今的计算机技术高度发达的时代，这已经不是主要的矛盾。Matlab 现在的最新版本是 Matlab 7.0。

9.1 Matlab 应用的环境

9.1.1 Matlab 的安装

Matlab 对计算机硬件的要求，在现代技术条件下十分容易满足。对 CPU，只要求 Intel 奔腾Ⅲ及以上系列，或者 AMD Athlon（/XP）以上版本。内存 128M 以上。显卡为支持 256 色的 8 位显卡，或者是能支持 OpenGL 的 16 位以上显卡。Matlab 安装所占用的空间在 1.5G 左右，因此对于硬盘的容量很容易满足。对于光盘安装的用户，还需要配置普通光驱。

Matlab 6.0 以上的版本均可在计算机操作系统平台上安装运行。例如在 PC 机上常用的 LINUX、MS-Win95 以上的操作系统都可以安装。另外，为便于阅读用户手册，最好要配置阅读器 Adobe Acrobat Rader。

对于光驱安装的用户，直接根据安装提示即可进行正常安装。

9.1.2 Matlab 的操作桌面简介

Matlab 安装完毕后，在操作系统桌面上会自动生成 Matlab 系统图标。用鼠标左键双击该图标，即可打开并进入 Matlab 操作界面。Matlab 操作界面如图 9-1 所示。Matlab 操作界面包含有以下几种工具窗口。

数组编辑器：查看表格形式的数组内容并编辑数组的值；此窗口位于 Workspace 中；

命令窗口（Command Windows）：运行 Matlab 函数及执行各种命令；包含在 Deskstop 之中；

命令历史窗口（Command History）：显示命令窗口中键入的命令，可以从该窗口中复制和运行命令；包含在 Deskstop 之中；

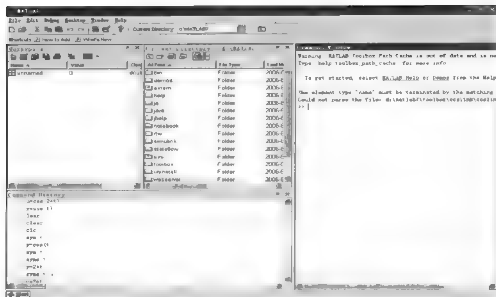


图 9-1 Matlab 操作界面

当前路径浏览器（Current Directory）：查看文件，进行打开、查找、管理文件；包含在 Deskstop 之中；

编辑器/调试器（Debug）：创建、编辑、调试 M 文件（包括 Matlab 函数的文件）；

图形窗口：创建、修改、查看、打印 Matlab 图形；

帮助浏览器（Help）：查看和搜索所有 Math Works 产品的文档；

Profile 窗口（代码剖析器）：用图形界面改进 M 文件的运行；包含在 Deskstop 之中；

启动按钮（Start）：运行工具和获取所有 Math Works 产品的文档，并创建和使用 Matlab 快捷方式；

Web 浏览器：查看 HTML 和与 Matlab 相关的信息；包含在启动按钮之中，单击 Start 即可看到；

工作空间浏览器（Workspace）：查看和改变工作空间中的内容，由一系列变量组成；单击 Deskstop 即可看到，然后再单击所选中菜单即可显示。

以上的这些模块包含了 Matlab 的绝大部分功能。

9.2 Matlab 基础

9.2.1 命令窗操作初步

命令窗操作是 Matlab 最基本和最重要的使用方式之一。Matlab 中的绝大部分交互界面和菜单项都有对应的命令窗函数。通常情况下，Matlab 启动后即进入命令操作状态，等待用户在命令窗中输入命令，用户每在命令窗中输入一行语句并按回车键后，Matlab 会立即执行并显示运算结果。对于简单的单行命令，可以使用此方法；但是对于多行的复杂问

题时，则必须使用编写 M 脚本文件的方法来解决。

在 Matlab 环境中，如果不特别指明存放路径，Matlab 总是默认将数据或文件存放在当前目录。因此，在开始工作时，最好将用户目录设置成当前目录。例如，用! md userdir 或 mkdir（‘userdir’）命令建立 userdir 目录，用 cd userdir 命令将 userdir 设置成当前工作目录。使用这种方法设置的当前目录，仅在目前已经启动的 Matlab 环境有效；一旦 Matlab 重新启动，该设置即无效。若要该设置永久有效，可编辑一个名为 startup. m 的 M 文件（Matlab 文件），该文件包含有‘cd userdir’的语句，并将该文件存放在 Matlab 的搜索路径上。Matlab 默认的工作目录是‘$Matlabroot\work’。

Matlab 把所有的函数以文件形式存放在一组结构严谨的目录上。用户在命令窗中输入命令后，Matlab 会沿着搜索路径（搜索路径也被称为 Matlab 路径，默认所有安装的 Matlab 组件都包含在搜索路径中）顺序查找该命令对应的文件，凡不在搜索路径上的文件不可能被搜索到。因此任何要运行的用户文件也必须在搜索路径上或在当前目录中，除非调用时包含完整路径。

将 userdir 目录加入到搜索路径尾部的方法为：path（path，‘userdir’）或 addpath userdir-end。而将 userdir 目录加入到搜索路径头部的方法为：path（‘userdir’，path）或 addpath userdir-begin。另外也可用 pathtool 命令打开设置搜索路径对话框进行操作。如图 9-2 所示。

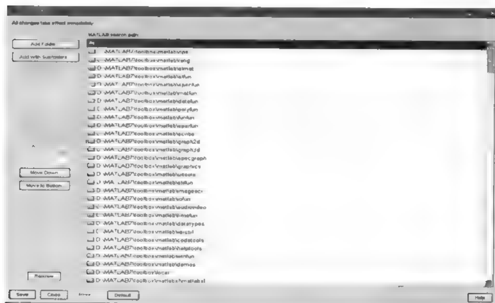


图 9-2　搜索路径设置操作界面

Matlab 搜索路径保存在 $Matlabroot\toolbox\local\pathdef. m 文件中（$Matlabroot 代表 Matlab 的安装目录。对于命令窗中输入的合法名字，Matlab 按如下顺序搜索以确定该名字的含义：工作内存中的变量；内部函数；当前目录下的可执行文件；位于搜索路径上的可

执行文件。搜索路径的顺序很重要，若搜索路径上存在多个同名函数时，Matlab 只会执行第一个被找到的函数。一般来说，子目录不会因为其直接父目录在搜索路径上而自动加入搜索路径，但是类目录（其名字以@起头）和私有目录（名为 private）例外。若需要把子目录加入到搜索路径时，不能直接加入，而只能通过加入其直接父目录来实现。

帮助窗口的在线系统非常完善，十分有用而且使用方便。最基本的帮助窗口的使用命令是 help。help 命令即可以在命令窗口中直接键入，也可以从菜单工具栏中的 help 中激活。当然，对于具体的帮助要求，也可以在命令窗口中键入 help × × ×，这里的 × × × 表示需要在线帮助的命令或函数。

表 9-1 列出了 Matlab 常用的一些基本命令和符号。

表 9-1

序号	命令	说明
管理命令		
1	matlabroot	返回 matlab 安装的根目录
2	docroot	返回或设置 matlab 帮助文档的根目录
3	version	查看 matlab 的版本号
4	ver	查看 matlab 及其安装组件的版本号
5	exist	检查指定名字的变量、对象或函数文件是否存在
6	path	设置或显示当前搜索路径
7	! × × ×	运行 windows 操作系统中的可执行程序 × × ×
8	ctrl + c/ctrl + break	终止正在运行的程序
9	quit/exit	退出 matlab
10	help fileformat	查看 matlab 支持的外部文件类型
11	who/whos	列出工作内存中的变量或全局变量
12	who/whose global	列出所有的全局变量
13	inmen	列出驻留内存中的函数
14	clear/clear all	清除工作空间中的变量和函数
15	clear functions	清除内存空间的函数
16	pack	整理内存碎片
17	ndims（ ）	返回变量的维数
18	size（ ）	返回变量各个维的大小（行、列数），即矩阵的阶
19	length（ ）	求数组或矢量的最大维数（行、列的最大维数），或数组长度
20	class（ ）	返回变量的类型
21	tic/toc	启动/终止计时器
22	flops	累计浮点的运算次数
窗口操作命令		
23	workspace	打开工作空间浏览器
24	openvar × × ×	在数组编辑器中打开工作空间变量 × × ×
25	pathtool	打开搜索路径设置对话框
26	edit	打开文件编辑调试器
27	figure	新建一个图形窗口并打开
28	cd	改建或显示当前目录

续表 9-1

窗口操作命令		
序号	命令	说明
29	mkdir/rmdir	创建/删除目录
30	dir	列出指定目录（默认为当前目录）上的所有文件
31	what	列出指定目录（默认为当前目录）上的 m 文件
32	copyfile/movefile	复制/移动（重命名）文件或目录（支持通配符）
33	delet	删除文件
34	which	返回文件或函数的完整路径
编辑命令		
35	clc/home	命令清屏（不影响工作空间）
36	more	选择输出是否按页显示，或指定命令窗中每屏显示的行数
37	format	指定输出数据的显示格式（不影响运算）
38	digits	设置 maple 中数值运算的精度
39	type/dbtype	在命令窗中显示文件的内容（带行号）
40	save/load	保存/加载工作空间变量
41	diary	设置是否将命令窗中回显的内容（包括用户输入）存为文件
42	print-dmeta	复制当前图形到剪贴板
43	↑	光标在命令窗中回到前一个输入行
44	↓	光标在命令窗中进入下一个输入行
45	→	光标在命令窗中前进（向右）一个字符
46	←	光标在命令窗中后退（向左）一个字符
47	ctrl + →	光标前进一个字（向右）
48	ctrl + ←	光标后退一个字（向左）
49	home	光标到行首
50	end	光标到行尾
51	ctrl + home	光标到窗口顶端
52	ctrl + end	光标到窗口尾端
53	esc	清除命令行
54	delet	删除光标后的一个字符
55	backspace	删除光标前的一个字符
56	shift + home	高亮选中命令行
57	shift + end	从光标处高亮选中到当前命令行
58	tab	相应函数搜索（根据输入字母列出相应函数）
调试命令		
59	dbstatus	列出断点
60	dbstop in fn at n	在文件 fn 的第 n 行设置断点
61	dbclear	清除断点
62	dbquit	退出调试模式
特殊变量和常用符号		
63	ans	对于没有赋值的变量的表达式，matlab 自动将最新结果保存在该变量中
64	realmin	最小正浮点数，2^{-1022}

序号	命令	说明
特殊变量和常用符号		
65	realmax	最大浮点数，$(2-\varepsilon)^{21023}$，ε 为任意小值
66	eps	浮点相对精度，$\varepsilon=2^{-52}$
67	pi	圆周率 3.14159265…
68	i，j	虚数单位 $\sqrt{-1}$
69	inf	无穷大（>realmax），或 1/0
70	nan	空值（7.0 版），非数（0/0，∞/∞，0×∞），包含 nan 的任何运算，其结果均为 nan（6.5 版）
71	namelengthmax	最大命名长度（命名必须以字母开头，可包含字母、下画线、数字）
72	iskeyword	返回 matlab 的关键字（关键字不能挪作他用，例如 if）
73	lasterr/lasterror	返回最后一次错误信息
74	lastwarn	返回最后一次警告信息
75		
常用算术运算符号、常用标识符		
76	+	矩阵加，数组加相同
77	-	减，矩阵和数组相同
78	*	矩阵乘；数组运算则为 .*
79	/	矩阵右除，数组右除则为 ./
80	\	矩阵左除；数组左除则为 .\
81	^	矩阵幂，数组幂则为 .^
82		矩阵和数组的复数共轭转置
83	（ ）	指定计算顺序，函数指令的输入列表
84	空格	数组元素分隔符；变量分隔符
85	,	数组元素分隔符；变量分隔符；显示计算结果指令
86	;	矩阵行间分隔符；不显示计算结果分隔符
87	:	用于矩阵元素的存取
88	' '	字符串标记符
89	[ ]	输入矩阵元素列表
90	…	使其下一行的指令是其所在行的继续
常用函数符号		
91	sin（ ）	正弦
92	cos（ ）	余弦
93	tan（ ）	正切
94	cot（ ）	余切
95	sec（ ）	正割
96	csc（ ）	[illegible]
97	asin（ ）	反正弦
98	acos（ ）	反余弦
99	atan（ ）	反正切
100	acot（ ）	反余切

常用函数符号		
序号	命令	说明
101	asec ( )	反正割
102	acsc ( )	反余割
103	sqrt ( )	开平方根
104	exp ( )	以e为底的指数函数
105	log ( )	自然对数
106	log2 ( )	以2为底的对数
107	log10 ( )	以10为底的对数
108	pow2 ( )	2的幂乘
109	sinh ( )	双曲正弦
110	cosh ( )	双曲余弦
111	tanh ( )	双曲正切
112	coth ( )	双曲余切
113	sech ( )	双曲正割
114	csch ( )	双曲余割
115	asinh ( )	反双曲正弦
116	acosh ( )	反双曲余弦
117	atanh ( )	反双曲正切
118	acoth ( )	反双曲余切
119	asech ( )	反双曲正割
120	acsch ( )	反双曲余割
121	abs ( )	取绝对值
122	angle ( )	求复数的辐角
123	real ( )	求复数的实部
124	imag ( )	求复数的虚部
125	conj ( )	求共轭复数
126	fix ( )	去掉小数取整
127	floor ( )	向负无穷方向取整
128	ceil ( )	向正无穷方向取整
129	round ( )	四舍五入取整
130	rem ( )	求余数
131	mod ( )	模除求余数
132	sign ( )	符合函数
133	max ( )	取最大值
134	min ( )	取最小值
135	mean ( )	求平均值
136	median ( )	求中位数
137	std ( )	求标准差
138	sum ( )	求元素和
139	prod ( )	求元素积
140	cumsum ( )	元素累积求和

序号	命令	说明
常用函数符号		
141	golden ratio	黄金分割≈1.61803
142	solve ( )	求解方程
143	integrate ( )	求积分
144	fit ( )	数据函数拟合
145	reduce ( )	化简方程
基本作图函数		
146	plot (y)	以向量 y 的下标为横坐标，y 为纵坐标绘图
147	plot (t, y)	以向量 t 为横坐标，y 为纵坐标绘图
148	plot (t1, y1, t2, y2, t3, y3, …)	以向量对 (ti, yi) 分别为横、纵坐标绘多个图
149	plot (t, y, 'linestyle-mark-color', 'linewidth', 2, 'markersize', 5, …)	用特定线形、标记、颜色绘图，同时设定对象属性
150	plot ( ); hold on, plot ( )	在同一坐标中绘多个图
151	plot (y)	以实矩阵 y 的行下标为横坐标，所有列向量为纵坐标绘图
152	plot (t, y)	以向量 t 为横坐标，实矩阵的所有列向量为纵坐标绘图
153	plot3 (x, y, z)	以同维向量绘三维图
154	plot (x, y, z)	分别以同维矩阵 X、Y、Z 的对应列作三维图
155	subplot (2, 3, 1)	多窗口绘图，并选定作图位置
156	grid on/off	在图形中显示/隐藏坐标网格
157	gray level	灰度
158	disk	实心圆盘
基本统计函数、命令		
159	bino 或 binomial	二项式分布
160	hyge 或 hypergeometric	超几何分布
161	nbin 或 negative binomial	负二项分布
162	geo 或 geometric	几何分布
163	poiss 或 poisson	泊松分布
164	unid 或 discrete uniform	离散均匀分布
165	beta	β 分布
166	F	F 分布
167	chi2 或 chisquare	χ^2 分布
168	gam 或 gamma	γ 分布
169	T 或 t	T 分布
170	norm 或 normal	正态分布
171	rayl 或 rayleigh	瑞利分布
172	exp 或 exponential	指数分布
173	ncf 或 noncentral f	非中心 f 分布
174	ncx2 或 noncentral chi-square	非中心 χ^2
175	logn; lognormal	对数分布
176	nct; noncentral t	非中心 t 分布
177	unif; uniform	均匀分布

序号	命令	说明
基本统计函数、命令		
178	weib; weibull	威布尔分布
179	random ( )	产生指定分布的随机数
180	randn ( )	产生均匀分布的随机数，在区间（0，1）上
181	分布函数名 + rnd ( )	在区间（0，1）上产生指定分布的随机数
182	pdf ('name', k, A)	计算概率密度函数值，name 是分布函数名，A 为参数，k 是确定变量值
183	'简略分布函数名' + pdf	计算指定函数的概率密度
184	cdf ('name', k, A)	计算指定分布函数的分布函数值，k 是随机变量，A 为参数
185	'简略分布函数名' + cdf	计算指定分布函数的值
186	icdf ('name', p, A)	计算逆分布函数值，以 A 为参数的概率为 p 的临界值
逻辑运算符号		
187	= =	相等
188	~ =	不等
189	<	小于
190	>	大于
191	< =	小于等于
192	> =	大于等于
193	& 或 and (&&)	逻辑与
194	| 或者 or (|)	逻辑或
195	~ 或 not (!)	逻辑非
矩阵的基本操作、运算		
196	ones ( )	创建所有元素均为 1 的矩阵
197	zeros ( )	创建 0 矩阵
198	eye ( )	创建对角元素均为 1，其他元素为 0 的矩阵
199	accumarray ( )	将输入矩阵的元素分配到输出矩阵中的指定位置
200	diag ( )	根据向量创建对角矩阵
201	magic ( )	创建魔方矩阵（其中行、列、对角对应的元素之和相等）
202	rand ( )	创建矩阵或数组，元素为均匀分布的随机数
203	randn ( )	创建元素服从正态分布的随机矩阵或数组
204	randperm ( )	创建一个向量（1 × n）矩阵
205	reshape ( )	重塑矩阵
206	rot90	旋转矩阵 90 度
207	fliplr ( )	沿垂直轴翻转矩阵
208	flipud ( )	沿水平轴翻转矩阵
209	flipdim ( )	沿指定方向翻转矩阵
210	transpose ( )	沿主对角线翻转矩阵
211	ctranspose ( )	转置矩阵
212	hilb ( )	创造希尔伯特矩阵
213	triu ( )	创造上三角矩阵
214	tril ( )	创造下三角矩阵
215	det ( )	计算方阵的行列式
216	eig ( )	计算方阵的特征值
217	inv ( )	求方阵的逆

矩阵的基本操作、运算		
序号	命令	说明
218	rank ( )	计算矩阵的秩
219	trace ( )	计算矩阵的迹
220	norm ( )	计算矩阵范数或模
221	orth ( )	求可将矩阵化为对角阵的正交矩阵
222	poly ( )	矩阵的特征多项式
223		

注：以上的函数名和符号是在英文输入状态下的符号。

9.3 Matlab 的数值计算

9.3.1 矩阵和数组

如果要将工作空间（workspace）的数据长期保留，可使用 save 命令将其保存为 Mat 文件，然后用 load 命令将该数据重新调入。为了与其他系统相对接，也可将数据转换为其他格式的文本文件保留。不同的格式使用扩展名加以区别，见表 9-2。

表 9-2 不同格式文件的输入、输出

文件类型	扩展名	输入、输出函数
声音文件	au	auread/auwrite
	. wave	wavread/wavwrite
视频文件	avi	aviread/aviwrite
图像文件	bmp，ico；gif；jpg；tif；png	imread/imwrite
Mat 文件	mat	Load/save
Excel 文件	xls	xlsread
lotus123 文件	. wkl	wklread/wklwrite

注：所有的文件名及符号是在英文状态时输入。

9.3.1.1 创建数组和矩阵

矩阵和数组是 Matlab 中十分有用，而且是十分方便的数的存储形式。在 matlab 中创建数值矩阵的方法很多，也很灵活。最简单的办法是直接使用内部函数生成矩阵。一下通过实例说明矩阵的创造。

直接输入法创建矩阵：

```
x=[1,2;3,4];             %产生2×2矩阵,元素为1,2,3,4
y=[1:6;12:-2:1];%产生2×6矩阵,第一行从1到6,间隔为1;第二行从12到1,
                          间隔为-2,得到矩阵y
z=linspace(0,3,5);       %在[0,3]上产生等间隔的5个点,得到矢量z;
F=logspace(0,3,5);       %在[10^0,10^3]上按对数等间隔取5个点,得到矢量F;
a=12;b=[1 a a 2 2];      %利用已有矩阵构建新的矩阵;
c=diag(-2,2);            %创建5×5对角矩阵,对角元素从-2到2,间隔为1;
d=rand(3,5);             %创建3×6均匀分布的随机矩阵,元素取值区域为[0,1];
e=randn(3,5);
```

运行后，得到如下结果：

```
x =
  1      2
  3      4
y =
     1     2     3     4     5     6
    12    10     8     6     4     2
z =
         0    0.7500    1.5000    2.2500    3.0000
F =
  1.0e+003 *
    0.0010    0.0056    0.0316    0.1778    1.0000
a = 12
b =
     1    12   144     2
c =
    -2     0     0     0     0
     0    -1     0     0     0
     0     0     0     0     0
     0     0     0     1     0
     0     0     0     0     2
d =
    0.4103    0.3529    0.1389    0.6038    0.0153
    0.8936    0.8132    0.2028    0.2722    0.7468
    0.0579    0.0099    0.1987    0.1988    0.4451
e =
    0.1139   -0.0956   -1.3362   -0.6918   -1.5937
    1.0668   -0.8323    0.7143    0.8580   -1.4410
    0.0593    0.2944    1.6236    1.2540    0.5711
```

9.3.1.2 *存储矩阵和数组*

```
a = magic (3); b =3, 4, 5;          %创建矩阵;
save myvar a b;                     %将矩阵 a, b 保存为二进制格式的 mat 文件;
clear;                              %清除工作空间;
load myvar;                         %将 mat 文件 myvar 装人工作空间;
who                                 %查看是否装载成功;
a, b;                               %列出所装载的矩阵;
save myvar a b-ascii;               %将 a, b 保存为文本格式的 myvar 文件;
clear                               %清空工作空间;
```

load myvar-ascii;　　　　　　　　　　% 装载 a，b 到工作空间。

通过运算可知，第一种装载成功；第二种装载出错，应该使用输入向导中的文件装载。

9.3.1.3　获取矩阵的元素及有关信息

Matlab 中获取矩阵元素的方法有三种，分别是全下标方式、单下标方式、逻辑下标方式。对于单个元素的获取，可采用全下标方式和单下标方式。例如，当采用全下标方式时，对于4阶魔方矩阵 a 的元素 a（2，4），表示的是第二行第四列的元素，行号于前，列号于后。

```
a =
    16     2     3    13
     5    11    10     8
     9     7     6    12
     4    14    15     1
y=a (2, 4)
结果为:
y =8
```

对于单下标方式（线性索引），需要注意的是 matlab 在内存中的矩阵元素的排序是，以从左到右的列号递增和从上到下行号递增，按列序来进行的。例如 a 中的 a（6）元素为：

x = a(6),x = 11;x2 = (14),x2 = 14

对于多个元素的获取，通常采用逻辑下标方式。在此使用冒号表示多个元素。例如 a（1：4，3）表示矩阵 a 中的第三列的元素：3　10　6　15。相应的列操作类似。

利用关键词 end 表示矩阵某维的最后一个元素。例如 a（1：2：end），其运行结果为：

```
ans =
     16     9     2     7     3     6    13    12
```

表示了单下标间隔为 2 的所有元素

```
a (1: 2: end) = -10
a =
   -10   -10   -10   -10
     5    11    10     8
   -10   -10   -10   -10
     4    14    15     1
```

表示了将 a 中，从第一个元素开始，间隔为 2 的所有元素置为 -10。

9.3.2　利用矩阵运算求解线性方程组

对于给定的线性方程组：

$$AX = B$$

如果矩阵 A 的秩等于矩阵 B 的秩 rank（A） = rank（B）时，而且 A 为非奇异时，上述方程组有唯一解：

$$X = A^{-1}B$$

例如：

```
A = [1 2 3 4;4 3 2 1;1 3 2 4;4 1 3 2]; B = [5 1;4 2;3 3;2 4];
>> X = inv(A) * B
X =
    -1.8000    2.4000
     1.8667   -1.2667
     3.8667   -3.2667
    -2.1333    2.7333
```

其运算的误差为：

```
>> norm (A * X - B)
ans =
    7.4738e-015
```

显然误差极小。

也可以使用符合运算工具箱求精确解：

```
>> X1 = inv(sym(A)) * B
X1 =
[  -9/5,    12/5 ]
[  28/15, -19/15 ]
[  58/15, -49/15 ]
[ -32/15,  41/15 ]
```

当矩阵 A、B 的秩不相等时，可使用求化零矩阵指令 null( ) 求解。例如：A = [1 2 3 4;2 2 1 1;2 4 6 8;4 4 2 2];B = [1;3;2;4];

```
>> Z = null(sym(A))
Z =
[  1,  0 ]
[  0,  1 ]
[ -7, -6 ]
[  5,  4 ]
>> x1 = sym(pinv(A) * B)
x1 =
     437/655
     344/655
     -14/655
    -107/655
```

于是方程的解析解为：

$$X=\alpha 1\begin{bmatrix}1\\0\\-7\\5\end{bmatrix}+\alpha 2\begin{bmatrix}0\\1\\-6\\4\end{bmatrix}+\begin{bmatrix}437/655\\344/655\\-14/655\\-107/655\end{bmatrix}$$

式中，α1、α2 是不同分布的随机数。

9.3.3 微分的数值运算

对于已知函数的一阶导数，可调用符号运算函数 diff(fun,x)；而高阶导数的求导则为 diff(fun,x,n)。例如：

```
syms x;f = sin(x)/(x^2 +4 * x +3);f1 = diff(f)
f1 = cos(x)/(x^2 +4 * x +3) - sin(x)/(x^2 +4 * x +3)^2 * (2 * x +4)
```

相应得到四阶导数为：　　　f4 = diff (f, x, 4)

```
f4
 = sin(x)/(x^2 +4 * x +3) +4 * cos(x)/(x^2 +4 * x +3)^2 * (2 * x +4) - 12 * sin(x)/(x^2 +
4 * x +3)^3 * (2 * x +4)^2 +12 * sin(x)/(x^2 +4 * x +3)^2 - 24 * cos(x)/(x^2 +4 * x +3)^4 * (2
 * x +4)^3 +48 * cos(x)/(x^2 +4 * x +3)^3 * (2 * x +4) +24 * sin(x)/(x^2 +4 * x +3)^5 * (2 * x
 +4)^4 -72 * sin(x)/(x^2 +4 * x +3)^4 * (2 * x +4)^2 +24 * sin(x)/(x^2 +4 * x +3)^3
```

化简后得到：t = collect(simple(f4),sin(x))

```
t =
(x^8 + 16 * x^7 + 72 * x^6 - 32 * x^5 - 1094 * x^4 - 3120 * x^3 - 3120 * x^2 + 192 * x +
1581)/(x^2 +4 * x +3)^5 * sin(x) + (8 * cos(x) * x^7 + 112 * cos(x) * x^6 + 552 * cos(x) *
x^5 + 1040 * cos(x) * x^4 - 296 * cos(x) * x^3 - 4080 * cos(x) * x^2 - 5640 * cos(x) * x -
2448 * cos(x))/(x^2 +4 * x +3)^5
```

对于已知多元函数的偏导数，可以使用分步求导的求导函数：diff(diff(fun,x,m),y,n)；或者 diff(diff(fun,y,n),x,m)。例如：对于二元函数 z = f(x,y)，其一阶偏导数的求解为：

```
>> syms x y;
>> z = (x^2 -2 * x) * exp( -x^2 - y^2 - x * y);
>> zx = simple(diff(z,x))
zx = - exp( - x^2 - y^2 - x * y) * ( -2 * x + 2 + 2 * x^3 + x^2 * y - 4 * x^2 - 2 * x * y)
>> zy = simple(diff(z,y))
zy = - x * (x - 2) * (2 * y + x) * exp( - x^2 - y^2 - x * y)
```

如果有已知隐含数 $f(x_1,x_2,\cdots,x_n)=0$，则由隐含数的偏导数可以得到自变量之间的偏导数。函数命令的指令形式为：$F=\frac{\partial x_i}{\partial x_j}$ = - diff(f,x_j)/diff(f,x_i)。例如：

```
syms x y;
>> f=(x^2-2*x)*exp(-x^2-y^2-x*y);
>> F--simple(diff(f,x)/diff(f,y))
F = -(-2*x+2+2*x^3+x^2*y-4*x^2-2*x*y)/x/(x-2)/(2*y+x)
```

9.3.4 积分的数值运算

9.3.4.1 不定积分的运算

对于已知函数的不定积分，matlab 符号运算工具箱提供了 int()函数，可以直接用来计算符号函数的不定积分。该函数的调用格式为：F = int(fun,x)。对于单变量函数，可以省略变量符号，多变量则需要注明所进行积分的变量。例如：

```
syms x y;
f=(x^2-2*x)*exp(-x^2-y^2-x*y);
>>F=int(f,x) ;      %对函数中的x变量进行积分
F =
-1/2*x*exp(-x^2-y^2-x*y)-1/2*y*(-1/2*exp(-x^2-y^2-x*y)-1/4*y*pi^(1/2)*exp(-3/4*y^2)*erf(x+1/2*y))+1/4*pi^(1/2)*exp(-3/4*y^2)*erf(x+1/2*y)+exp(-x^2-y^2-x*y)+1/2*y*pi^(1/2)*exp(-3/4*y^2)*erf(x+1/2*y)
```

又例如：对于单变量函数 $f(x)=\frac{\sin(x)}{x^2+4x+3}$ 分别求其微、积分。

```
syms x;
>>f=sin(x)/(x^2+4*x+3);
>>yi=int(f);
>>yd=diff(f);
yi =1/2*sinint(x+1)*cos(1)-1/2*cosint(x+1)*sin(1)-1/2*sinint(x+3)*cos(3)+1/2*cosint(x+3)*sin(3)
yd =cos(x)/(x^2+4*x+3)-sin(x)/(x^2+4*x+3)^2*(2*x+4)
```

9.3.4.2 定积分的计算

对于定积分，仍然可以使用 int()函数计算。具体的调用格式为 F = int(fun,x,a,b)，这里(a,b)表示积分区间，对于无穷积分，则对应(-inf,inf)。如果得出的结果不是确切的值，还可以用 vpa(F,n)函数得出定积分的解（此为近似计算函数），参数 n 表示计算结果所取的数值的位数。例如高斯函数在(0,1.5)区间的积分值：

```
syms x;
>>f=exp(-x^2/2);
>>y1=int(f,x,0,1.5);
>>y1
y1 =1/2*erf(3/4*2^(1/2))*2^(1/2)*pi^(1/2)
```

```
>> yi = vpa(y1,10);
yi = 1.085853318
>> yi2 = vpa(y1,70)
yi2 = 1.085853317666016569702419076542265042534236293532156326729917229308528
```

在计算中出现的函数 erf(x) 定义为：$\mathrm{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-s^2}ds$。又例如求解函数边界的定积分问题 $I(s) = \int_{\cos(s)}^{e^{-2s}} \frac{-2x^2+1}{(2x^2-3x+1)^2}dx$：

```
syms x s;
>> f = (-2*x^2+1)/(2*x^2-3*x+1)^2;
>> I = simple(int(f,x,cos(s),exp(-2*s)))
I =
-(2*exp(-2*s)*cos(s)-1)*(exp(-2*s)-cos(s))/(exp(-2*s)-1)/(2*exp(-2*s)-1)/(cos(s)-1)/(2*cos(s)-1)
```

对于多重积分，分步采用积分函数 inc（）以进行计算。例如计算三重积分：

$$f(x,y,z) = -4ze^{-x^2y-z^2}[\cos(x^2y) - 10\cos(x^2y)x^2y + 4x^4\sin(x^2y)y^2 + 4\cos(x^2y)x^4y^2 - \sin(x^2y)]$$

```
Syms x y z;
>> f0 = -4*z*exp(-(x^2)*y-z^2)*(cos((x^2)*y)-10*y*(x^2)*cos(x^2*y)+
    4*(y^2)*(x^4)*sin((x^2)*y)+4*x^4*y^2*cos(x^2*y)-sin(x^2*y));
>> f1 = int(f0,z);
>> f1 = int(f1,y);
>> f1 = int(f1,x);
>> f1 = simple(f1);
>> f1 = simple(int(f1,x))
f1 = exp(-x^2*y-z^2)*sin(x^2*y)
```

在这里，定积分还可以采用梯形法、Simpson 法、Romberg 法进行计算。这种计算的基本原理是根据定积分定义式的求和原则进行的。如果给定了变量的分段值和函数的对应值，用向量表示为：$X = [x_1, x_2, \cdots, x_n]$，$Y = [y_1, y_2, \cdots, y_n]$，则用梯形法计算定积分的值为：

```
S = sum((2*y(1:end-1,:)+diff(y)).*diff(x))/2
```

也可以直接使用函数 trapz（）进行梯形法的定积分计算。函数的调用格式为 S = trapz(x,y)，其中 x 可以是列或行向量，y 的行数应该等于 x 向量的元素数。例如，我们用梯形法计算 $x \in (0,\pi)$ 区间的函数 sin(x)、cos(x)、sin(x/2) 的定积分值：

```
x1 = [0:pi/30:pi]';y = [sin(x1) cos(x1) sin(x1/2)];
x = [x1 x1 x1];
S = sum((2*y(1:end-1,☺+diff(y)).*diff(x))/2
S = 1.9982   0.0000   1.9995
```

使用梯形计算函数为：

```
s1 = trapz(x1,y)
s1  =1.9982   0.0000   1.9995
```

对于 Simpson 算法，采用自适应变步长方法而给出了函数 quad（）。而 quadl（）则是使用了 Lobbato 算法，其精度和速度均优于前者。这两种函数的调用格式相同，调用格式为：

```
y = quad(fun,a,b),y = quad(fun,a,b,ε)
```

上述格式中，fun 为描述被积函数的字符串，a、b 为积分上、下限。第二种格式是限定精度的求积，ε 为用户指定的误差限。例如我们计算 $x \in [0,1.5]$ 的定积分 $I = \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^x e^{-t^2}dt$。首先要描述被积函数，有两种方法；第一种方法是建立一个 mat 文件，第二种方法是使用 inline（）函数。在此使用第二种函数的描述方法：

```
f = inline('2/sqrt(pi) * exp( -x.^2)','x');
y = quad(f,0,1.5)
y  =0.9661
y1 = quadl(f,0,1.5,1e -20)
y1  = 0.9661
```

对于双重积分，可以使用下列函数：

```
y = dblquad(fun,xl,xh,yl,yh),y = dblquad(fun,xl,xh,yl,yh,ε)
```

例如，计算双重积分 $I = \int_{-1}^{1}\int_{-2}^{2} e^{-x^2/2}\sin(x^2+y)dxdy$：

```
f = inline('exp( -x.^2).*sin(x.^2 +y)','x','y');
y = dblquad(f, -2,2, -1,1)
y  = 0.9702
```

对于三重积分，则使用函数 triplequad（）函数。该函数的调用格式为：

```
I = triplequad(fun,xl,xh,yl,yh,zl,zh)
```

例如，我们计算积分 $\int_0^1\int_0^\pi\int_0^\pi 4xze^{-x^2y-z^2}dzdydx$：

```
f = inline('4*x.*z.*exp( -x.^2.*y -z.^2)','x','y','z');
I = triplequad(f,0,2,0,pi,0,pi,1e -5,@quadl)
I  =3.1081
```

9.4 数据可视化处理

所谓数据可视化，就是通过图形，从复杂、繁多的公式和数据中观察变量的内在联系。Matlab 的最大的优势就是其强大的图形功能。

9.4.1 二维绘图的基本知识

Matlab 的绘图过程大概可以分为十个步骤：准备数据（确定图形的变化范围）；选择图形窗口；选择绘图位置；绘图并返回句柄；设置图形特征和属性；设置坐标范围和坐标网格；标注文本、刻度标签、图例、标题；标注任意文本；保存图形；打印图形，见表 9-3。如图 9-3 所示为以一个参数方程作图和贝塞尔函数作图为例来说明具体的绘图步骤。

表 9-3 Matlab 常用作图命令

函数及使用格式	说　明
Plot（x，y，'linestyle-mark-color'）	以 x 为横坐标，y 为纵坐标，用选择的线型、标记、颜色作二维图形
Plot（x1，y1，x2，y2，…）	以向量对（xi，yi）在同一区域作多个二维图形
Hold on	在原图形上用相同的坐标系加绘其他图形
Grid on	开启坐标网格
Plot3（x，y，z）	以同维向量绘制三维图形
Plot（Z）	以 Z 的实部为横坐标，虚部为纵坐标绘图
Plot（Y）	以实矩阵的行下标为横坐标，所有列向量为纵坐标绘二维图形
Plotyy(t,y,t,y,'plot','stem')	用双 y 轴方式同时绘两条曲线

图形的线型、标记、颜色的字符串取值

线　型	说　明	标　记	说　明	标　记	颜　色
—	实线	.	点	y	黄色
:	虚点线	o	圆圈	m	紫色
—.	点划线	x	叉号	c	青色
- -	虚线	+	加号	r	红色
		*	星号	g	绿色
		S	方框	b	蓝色
		d	菱形	w	白色
		v	下三角	k	黑色
		^	上三角		
		<	左三角		
		>	右三角		
		p	五角星		
		h	六角星		

```
X=0:0.2:12;t=-5:0.1:5;                              % 获取数据
y1=essel(1,x);                                      % 建立函数描述
y2=essel(2,x);y3=t.*sin(t);x3=t.*cos(t);            % 建立函数描述
figure(1);                                          % 选定作图区域
subplot(1,2,1);                                     % 选择作图位置
h=plot(x,y1,x,y2);                                  % 作贝塞尔函数图形
subplot(1,2,2);                                     % 选择作图位置
h1=plot(y3,x3)                                      % 作参数方程的图形
set(h,'linewidth',2,{'linestyle'},{'-';':'});       % 设置图形的属性
set(h,{'color'},{'r';'b'});                         % 将 h 图形用红、蓝色区别
grid on;                                            % 开启坐标网格
```

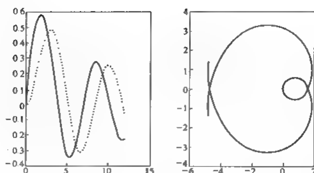


图 9-3

例如，用双纵坐标绘图函数 plotyy（）画出 $y = Ae^{-\alpha t}\sin(2\pi ft + \beta)$ 在不同参数下的函数图形，如图 9-4 所示。

```
        function syy                                          % 使用 M 文件方式
t = 0 : 0.01 : 20 ;                                           % 设置变量范围
A1 = 200;alf1 = 0.05;bt1 = 1;f1 = 0.2;                        % 设置函数参数
A2 = 1;alf2 = 0.5;bt2 = 2;f2 = 2;
y1 = A1 * exp( - alf1 * t). * sin(2 * pi * f1 * t + bt1);     % 函数描述
y2 = A2 * exp( - alf2 * t). * sin(2 * pi * f2 * t + bt2);
[AX,H1,H2] = plotyy(t,y1,t,y2,'plot');                        % 用 plot 方式绘制双 y 轴曲
                                                              线并返回坐标盒和绘制曲线
                                                              句柄
set(AX(1),'xtick',0:2:20);set(AX(2),'xtick',0 : 2 : 20 ); % 设置坐标盒刻度
set(get(AX(1),'Ylabel'),'string','left Y-axis');              % 获取每个坐标盒的 Ylabel
                                                              句柄以设置其字符串属性
set(get(AX(2),'Ylabel'),'string','right Y-axis');
xlabel('0 to 20\musec.');
title('an example for''plotyy');
set(H1,'linestyle','—');set(H2,'linestyle',':');              % 分别设置两条曲线的线型
sT(1) = {['{\itAe^{\fontsize{10}{ - \alphat}}}',...           % 生成字符串单元数组,用于
                                                              在图形窗上显示多行文本
        'sin(2{\it\pift} + {\it\beta})']};
sT(2) = {['Left line:','{\itA} = ',num2str(A1),';'...
        '{\it\alpha} = ',num2str(alf1),';'...
        '{\itf} = ',num2str(f1),';'...
        '{\it\beta} = ',num2str(bt1)]};
sT(3) = {['Right line:','{\itA} = ',num2str(A2),';'...
        '{\it\alpha} = ',num2str(alf2),';'...
```

```
    '{\itf} = ',num2str(f2),';'...
    '{\it\beta} = ',num2str(bt2)]};
gtext(sT,'fontsize',12,...                        %用鼠标指定文本的显示位置,同时设置文本的显示属性
    'HorizontalAlignment','right',...
    'edgecolor','red',...
    'backgroundcolor','[0.7,0.7,0.7]')';
```

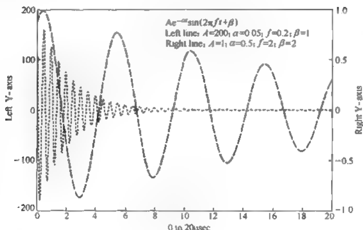


图 9-4

9.4.2 三维绘图基本知识

9.4.2.1 参数曲线绘图

在 matlabl 7.0 中，使用 ezplot（）函数和 ezplot3（）函数可以很方便地绘制二维和三维参数曲线。该绘图函数在二维环境下的调用格式为：

ezplot(f,[x min,x max,y min, y max])

这里的 f 为函数表达式，xmin、xmax、ymin、ymax 分别表示变量 x、y 的上下界。对于参数方程的情形，其调用格式可以写为：

ezplot(x,y,[t min,t max])

这里的 t min，t max 分别表示参数 t 的上下界，如不特别申明，系统默认为 [0, 2π]。而对于三维参数绘图函数 ezplot（），其调用格式则有三种形式：

```
ezplot3 (x, y, z)
ezplot3 (x, y, z, [t min, t max])
ezplot3 (…,'animate')
```

上述格式中，第一种默认参数范围为 [0, 2π]；第二种格式则指定了参数范围 [t min, t max]；而第三种格式则根据指定的参数 animate 用动画形式生成曲线。例如绘制变

量范围为 [0, 6π] 参数方程

$$\begin{cases} x = \exp(t/10) \\ y = \sin(t) \cdot \cos(t) \\ z = \sin(2t) \end{cases}$$

的曲线为:

```
t = 0:pi/50:10 * pi;
>> ezplot3('exp(t/10)','sin(t) * cos(t)','sin(2 * t)',[0,6 * pi])
```

绘制曲线图形如图 9-5 所示。

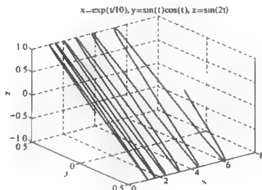


图 9-5

对于由矩阵 X、Y、Z 给定的参数则使用 plot3 (X, Y, Z) 函数格式。例如创建一条螺旋线, 如图 9-6 所示:

```
plot3(sin(t),cos(t),t);
>> axis square;grid on
```

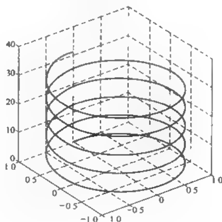


图 9-6

9.4.3 曲面模型的建立

在 matlab 中，使用 ezmesh（）函数绘制网格曲面。其相应的函数调用格式为：

```
ezmesh(f,domain)                                  …(1)
ezmesh(x,y,z)                                     …(2)
ezmesh(x,y,z,[s min,s max,t min,t max])           …(3)
ezmesh(x,y,z,[min,max])                           …(4)
ezmesh(…,n)                                       …(5)
ezmesh(…,'circ')                                  …(6)
```

上述格式中，格式（1）为创建函数 f(x,y)的图形，其中 f 是一个字符串，表示二元函数。默认时二元函数的值域均为[$-2\pi,2\pi$]。格式（2）在指定范围内绘制函数 f 的图形，格式（3）绘制参数方程 $x=x(s,t),y=y(s,t),z=z(s,t)$ 的函数图形，其中参数 s、t 的范围默认为[$-2\pi,2\pi$]。格式（4）则在指定的范围内绘制函数图形。格式（5）表示在 $n\times n$ 网格范围内绘制 f 函数的图形。格式（6）表示在圆域内绘制函数 f 的图形。例如绘制函数 $z=y^2-3xy+x^2$ 的网格图形，如图 9-7 所示：

ezmesh('y^2 -2 * x * y + x^2')

将网格函数中的 ezmesh→ezsurf 时，则网格转换为曲面，如图 9-8 所示：ezsurf('y^2 -2 * x * y + x^2')

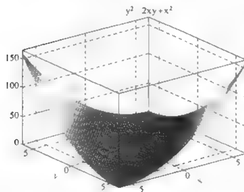


图 9-7

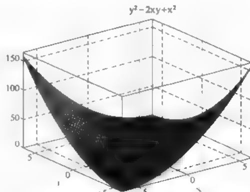


图 9-8

9.4.4 绘图工具—交互绘图

Matlab 7.0 提供了一组绘图工具集，组成了交互式的绘图环境。利用这个环境，可以完成以下任务：

（1）创建不同类型的图形；

（2）直接从工作空间浏览权中选择绘图变量；

(3) 在图形窗口中比较容易地创建和操作子图；

(4) 添加箭头、直线、文本等标注元素；

(5) 设置图形对象的属性。

通过命令 plottools 激活交互绘图工具如图 9-9 所示：

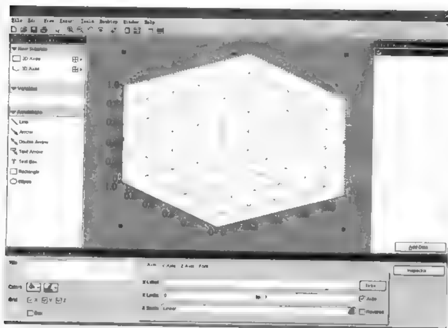


图 9-9

根据显示面板上的工具条和菜单栏，即可方便地进行各种类型的绘图操作。

绘图的参数可直接使用工作空间的数据，也可导入其他文件类型的数据。例如我们使用绘图工具绘制二元高斯函数：首先在工作空间创建变量：

```
[x,y] = meshgrid([-4:0.1:4]);
>> z = x.*exp(-x.^2-y.^2);
```

于是在工作空间产生了 x、y、z 三个数据矩阵。然后再键入绘图工具激活指令 plottools。在面板上选择绘图所需数据后，再根据所需图形绘制得到如图 9-10 中央所示的 4 个图形，曲面、网格、等值、灰度。

9.5 对微分方程的求解

9.5.1 微分方程的解析解法

Matlab 7.0 语言的符号运算工具箱提供了求解线性常系数微分方程的实用函数 dsolve ()。该函数的调用格式为：

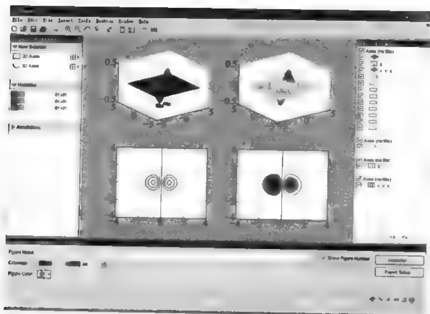


图 9-10

```
y = dsolve(f1,f2,…,fm)
y = dsolve(f1,f2,…,fm,'x')
```

第一个格式中的 f 既可描述微分方程，也可描述边界或初值条件；第二个格式同时指明了变量 x。这里规定微分的第 i 阶的表示为 Di；即 D3y 表示 $y^{(3)}(x)$。例如求解微分方程：

$$y^{(4)}(t) + 10y^{(3)}(t) + 35\ddot{y}(t) + 50\dot{y}(t) + 24y(t) = 5\ddot{u}(t) + 4\dot{u}(t) + 2u(t)$$

式中，输入函数为 $u(t) = e^{-5t}\cos(2t+1) + 5$。在 dsolve( ) 函数下的求解时采用 M 函数形式为：

```
function disexp
syms t y;
u = exp( -5 * t) * cos(2 * t + 1) + 5;uu = 5 * diff(u,t,2) + 4 * diff(u,t) + 2 * u;
y = dsolve(['D4y + 10 * D3y + 35 * D2y + 50 * Dy + 24 * y = ',...
   '87 * exp( -5 * t) * cos(2 * t + 1) + 92 * exp( -5 * t) * sin(2 * t + 1) + 10'])
```

求解结果为：

```
>> disexp
y = -343/520 * exp( -5 * t) * cos(2 * t + 1) + 5/12 - 547/520 * exp( -5 * t) * sin(2 * t +
   1) + … + C1 * exp( -4 * t) + C2 * exp( -t) + C3 * exp( -3 * t) + C4 * exp( -2 * t)
```

当然也可直接使用 dsolve（）求解微分方程。例如对于方程：

$$\begin{cases}\ddot{x}(t)+2\dot{x}(t)=x(t)+2y(t)-e^{-t}\\ \dot{y}(t)=4x(t)+3y(t)+4e^{-t}\end{cases}$$

其解的过程为：

```
>> [x,y] = dsolve('D2x + 2 * Dx = x + 2 * y - exp( - t)
        ','Dy = 4 * x + 3 * y + 4 * exp( - t)')
```

相应的求解结果为：

```
x =
    -6 * t * exp( - t) + C1 * exp( - t) + C2 * exp((1 + 6^(1/2)) * t) + C3 *
   exp((1 - 6^(1/2)) * t)
y =
   6 * t * exp( - t) - C1 * exp( - t) + 4 * C2 * exp((1 + 6^(1/2)) * t) + 2
   * C2 * exp((1 + 6^(1/2)) * t) * 6^(1/2) + 4 * C3 * exp((1 - 6^(1/2))
   * t) - 2 * C3 * exp((1 - 6^(1/2)) * t) * 6^(1/2) + 1/2 * exp( - t)
```

9.5.2 微分方程的数值解法

对于没有解析解的微分方程，可以使用数值解法。Matlab 提供的 ode45（）函数，实现了微分方程数值求解方法中的四阶五级朗格—库塔—费耳博格算法。其调用格式为：
直接调用：　　　　　　　　[t, x] = ode45（fun, [t_0, t_f], x_0）
这里的 fun 为 matlab 函数，或者由 inline（）直接描述；f 后面的为变量区间和初值。
带有控制选项的参数调用：

[t,x] = ode45(fun,[t_0,t_f],x_0,option)

这里的控制参量 option 可以通过 odeset（）函数获取。Odeset（）的调用格式为：

options = odeset('RelTol'le - 7)

或更直观地写为：　options = odeset；options · RelTol = le - 7

这里的控制参量是一个结构体变量，该结构体中的变量成员通常有以下形式：
'Reltol'：表示相对误差容许上限，默认值为 0.001（即 0.1% 的相对误差），通常该值可以取得更小，后面的参数即表示修改后所要求的误差值。'Abstol'：表示一个向量，其分量表示每个状态变量允许的绝对误差，默认值为 10^{-10}；该误差可以根据不同的要求而改变。'Maxstep'：表示求解方程的最大允许步长。例如用此函数求解洛伦之方程

$$\begin{cases}\dot{x}_1(t)=-\beta x_1(t)+x_2(t)x_3(t)\\ \dot{x}_2(t)=-\rho x_2(t)+\rho x_3(t)\\ \dot{x}_3(t)=-x_1(t)x_2(t)\sigma x_2(t)-x_3(t)\end{cases}$$

在此取初值和系数分别为：

$$\beta=8/3,\rho=10,\sigma=28,x_1(0)=x_2(0)=0,x_3(0)=10^{-10}$$

于是求解该微分方程：

```
[t,x] = ode45('lorenzeq',[0,t_ final],x0);
```

```
>> subplot(1,2,1);grid on;plot(t,x);
```

于是得到方程解的二维图形如图 9-11*a* 所示；对于相空间情形，输入命令：

```
>> subplot (1, 2, 2); grid on; plot3 (x (:, 1), x (:, 2), x (:, 3));
```

得到解的三维相空间图形如图 9-11*b* 所示。

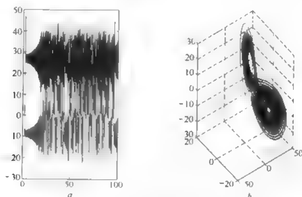


图 9-11 洛伦兹方程仿真图

而动画式的空间轨迹则可使用函数 comet3 ( ) 实现。

9.6 Matlab 编程基础

针对实际问题，按照 matlab 的语法格式构造出解决该问题的具体步骤和过程，即是 matlab 的编程过程。所编的程序需用 M 文件（也即是程序文件）保存，然后再在命令窗中调用和运行该函数。

Matlab 程序文件的扩展名为“. m”。M 文件有脚本文件和函数文件之分。脚本文件相当于批处理文件；当需要在命令行输入较多语句时，可以把这些相关语句编辑在一起形成脚本文件，以方便重复使用。运行脚本文件时，只需输入该文件名，matlab 就会自动按顺序执行文件中的命令。脚本文件没有输入参量，也没有独立的工作空间，而是使用所运行主程序的主工作空间。该脚本文件运行后所产生的数据将一直保持在 matlab 工作空间，直到使用 clear 清除命令。

Matlab 函数文件既是 M 文件中第一个程序行包含关键字 function 的文件。因此，即使是脚本文件，只需在第一行增加语句 function xxx，便会变为函数文件。函数文件运行时，具有独立的工作空间，称为函数的工作空间。函数文件使用的变量只在函数工作空间中有效，当函数执行完成后，这些变量将随函数工作空间一起被清除。

M 文件编辑器的打开过程是：在 matlab 主菜单中左键单击 File，左键选中 new，再左键单击 M-file，即可打开（激活）M 文件编辑器窗口，如图 9-12 所示。在该窗口中，根据 matlab 的语法结构和编程的思想，即可编写所需的应用程序。

例如，用 M 文件的形式，编程产生在区间［a，b］上均匀分布的随机数，并将其用

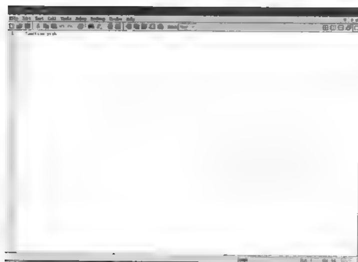


图 9-12

矩阵表示出来。首先打开 M 文件编辑器，建立名为 rab 的 M 函数文件，对应的程序主体为：

```
function y = rab(m,n,a,b);
      m = 6;n = 6;
if nargin < 8;
     a = 0;b = 9;
end
y = floor((b - a + 1) * rand(m,n)) + a
```

存为 M 文件后，在命令窗中键入命令 rab，回车后即得结果：

```
>> rab
    y =

      9     4     1     4     2     4
      6     8     1     4     0     1
      8     7     4     4     6     6
      0     6     8     4     6     7
      1     3     4     9     9     3
      8     1     8     0     5     0
```

程序流程在编程中有极为重要的作用。Matlab 编程的流程控制，与 C 语言流程控制相类似；归纳起来有以下一些常用的语句。

（1）for 循环语句：for 循环语句的基本格式为：for 循环变量 = 数组范围：

执行体（命令串）

end

例如，用 M 函数文件的形式建立元素按幂律增的行向量：

```
function disexp
  for n = 1:8
       x(n) = n^2;
  end
  disp(x)
```

在命令窗中运行结果为：

```
disexp
      1     4     9     16     25     36     49     64
```

（2）while 循环：for 循环以固定的次数求一组命令的值。Matlab 提供了另一种循环语句，它根据给出的条件，以不定的次数求一组命令的值。本循环语句的使用格式为：

```
while  条件表达式
       执行体（如果条件为真）
end
```

本执行语句的执行方式为：若条件表达式中的条件成立，则根据执行体中的命令顺序执行。例如用 while 循环命令进行自然数的累加，用 M 文件 add. m 保存：

```
function add
    s =0;  n =1;
    while n < =100
         s = s + n;  n = n + 1;
    end
    disp (s);
    disp (n)
```

在命令窗中的运行结果为：

```
>> add
5050
101
```

（3）if 条件语句的使用格式为：

```
if  条件判断表达式
    执行语句（如果条件真）
end
```

此格式还有多重嵌套条件判断格式：

```
if      条件判断表达式 1
          执行语句 1（如果条件 1 真）
elseif  条件判断表达式 2
          执行语句 2（如果条件 2 真）
else    如果条件 2 不成立
          执行语句 3
```

```
end
```

另外，在 if 语句中，也可以使用 break 来终止运算，其使用格式为：

```
if  条件表达式
    执行体（如果条件表达式成立）
break  （如果条件表达式不成立）
end
```

例如用以上的循环语句来实现以下功能：对于给定的数 x，找出最大的正整数 n，使得你满足 $2^{(n-1)} < x \leqslant 2^n$，M 函数程序为：

```
function f2n = find2n(x)
        x = 100;
        len = length(x(☺));
        if len < =0;
                error('x can''t be empty');
        end;
        f2n = [ ];
        for i = 1:len;
                n = 0;
                while 2^n < x(i);
                        n = n + 1;
                end;
                f2n = [f2n,n];
        end;
        f2n = reshape(f2n,size(x));
```

对于 x = 100，在命令窗中运行该文件后，结果为：

```
>> find2n
    ans  = 7
```

9.7 积分变换

积分变换技术实现了空间的映射，将实时空间的微分方程变换到相空间进行分析使许多复杂的问题得以简化，例如将常微分方程映射为代数方程等。在这里我们简单介绍用 matlab 所实现的积分变换。结合本书所涉及的内容，这些变换有拉普拉斯变换、傅里叶变换、梅林变换、汉克尔变换、z 变换以及留数的简单计算。

9.7.1 拉普拉斯变换

拉普拉斯变换的定义为：

$$L[f(t)] = \int_0^{\infty} f(t)e^{-st}dt = F(s)$$

相应的逆变换为：

$$L^{-1}[F(s)] = \frac{1}{2\pi i}\int_{\sigma-i\infty}^{\sigma+i\infty} F(s)e^{st}ds = f(t)$$

Matlab 中，使用符号运算工具箱中的 laplace（）函数，就可以直接计算出拉普拉斯的变换式。该函数的调用格式为：

F = laplace(fun)

这个格式对于默认的 t 变量域有效。当指定变量域 v 或复域 u 时，拉普拉斯变换的命令格式为：

F = laplace(fun,v,u)

通过上述运算后的解析表达式，可以使用 simple（）等函数进行化简。对于所得的计算结果，通常形式都比较复杂，这是可调用 pretty（）函数或 latex（）函数对结果进一步处理，使表达式便于阅读。

对于给定的相空间函数 Fun，当使用指定时域 v 和复数域 u 时，拉普拉斯逆变换的函数调用格式为：

f(t) = ilaplace(Fun,v,u)

例如，求函数 $f(t) = t^2e^{-2t}\sin(t+\pi)$ 的拉普拉斯变换：

```
>> syms t;
>> f = t^2 * exp( -2 * t) * sin(pi + t);
>> laplace(f)
ans =
-8/((s+2)^2+1)^3 * (s+2)^2 +2/((s+2)^2+1)^2
>> pretty(ans)

                   2
            (s + 2)                2
  -8 --------------  + ---------------
                2    3              2    2
        ((s + 2) + 1)      ((s + 2) + 1)
```

显然，prtty（）函数的排版形式不甚清晰；如安装有 latex 排版系统，将使得该公式大为美观。对所得的变换函数实施拉普拉斯逆变换：

```
ilaplace(ans)
ans = -t^2 * exp( -2 * t) * sin(t)
```

显然，上述逆变换结果与原函数相同。

9.7.2 傅里叶变换

傅里叶变换的定义为：

$$F[f(t)] = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\int_{-\infty}^{+\infty} f(t)e^{-i\omega t}dt = F(\omega)$$

Matlab 所提供的傅里叶变换函数为 fourier（）；在默认变量情形，对于所描述的 fun

函数，其调用格式为：

$$F = fourier(fun)$$

而对于指定变量的调用格式为：

$$F(\omega) = fourier(fun(x), x, \omega)$$

式中，fun 为指定函数，v 为原变量，u 为变换后的相空间变量。

相应的傅里叶逆变换通常定义为：

$$f(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} F(\omega)e^{i\omega x}d\omega$$

Matlab 提供的逆傅里叶变换的工具箱函数为 infourier（），其调用格式为：

$$f(x) = ifourier(fun(\omega), \omega, x)$$

例如，求函数 $f(x) = \frac{1}{x^2 + a^2}$（式中 a 是正的常数）的傅里叶变换：

```
syms x ω;syms a positive;
f = 1/(x^2 + a^2);
F = fourier(f,x,ω)
```

所得结果为：

```
F =
pi * (exp(a * ω) * Heaviside( - ω) + exp( - a * ω) * Heaviside(ω))/a
```

式中，Heaviside（ω）为 ω 的阶跃函数，当 ω≥0 时，该函数的值为 1，否则为 0；而当 ω≤0 时，Heaviside（－ω）的值为 1，否则为 0。于是所得的变换结果可以化简为：

$$F[f(x)] = \frac{\pi e^{-a|\omega|}}{a}$$

对所得的结果（非化简的表达式或经过化简的表达式均可）进行逆傅里叶变换，可以不经化简而直接得到原函数：

又例如对反对称棘轮势 $u(x) = \sin(x) + 0.5\sin(2x) + 0.25\sin(4x)$ 实施傅里叶变换：

```
syms x;
u = sin(x) + 0.5 * sin(2 * x) + 0.25 * sin(4 * x);
>> V = fourier(u);
```

所得结果为：

```
V =
    1/4 * i * pi * (4 * Dirac(w + 1) - 4 * Dirac(w - 1) + 2 * Dirac(w + 2) - 2 * Dirac(w -
    2) + Dirac(w + 4) - Dirac(w - 4))
```

9.7.3 梅林变换

前面在反常扩散的讨论中，已经涉及了梅林变换，其定义式为：

$$M[f(x)] = \int_0^{\infty} f(x)x^{z-1}dx = M(z)$$

实现该变换的 Matlab 工具箱中没有专门的函数，但是可以直接进行积分而得到。

例如，求函数 $f(t) = \frac{\log t}{t+a}$ 的梅林变换：

```
syms t z;syms a positive
>>f=log(t)/(t+a);
M=simple(int(f*t^(z-1),t,0,inf))
```

所得结果为：

M =(log(a)*sin(pi*z)-pi*cos(pi*z))*a^z*pi*csc(pi*z)^2/a

梅林变换的逆变换定义为：

$$f(x) = M^{-1}[M(z)] = \frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} M(z)x^{-z}dz$$

Matlab 中没有直接实现梅林变换的工具箱函数，但是可以借助调用 maple 中的现成函数来实现。

具体的梅林变换调用格式为：M(z) = maple('mellin',f(x),x,z)；此处将变量为 t 的函数 f 经梅林变换为变量为 z 的相空间函数。

逆梅林变换的调用格式为：f(x) = maple('invemellin',M(z),z,x)。此变换将相空间的函数 M(z) 由 z 空间变换到实空间的 f(x)。

例如，调用 maple 函数对函数 $f(x) = \frac{1}{(x+a)^8}$ 实施梅林变换：

```
syms xω;
f=1/ (1+x) ^8;
M=maple ( 'mellin', f, x, ω)
```

所得结果为：

M =-1/5040*pi*(ω-1)!/(ω-8)!*csc(pi*ω)

相应地，其逆变换为：

```
maple('invmellin',M,ω,x)
```

```
ans =
    -1/5040*pi/x^8*int(-_U^6*invmellin(1/w!,ω,x/_U)*invmellin(w! *csc(pi*
    ω),ω,_U),_U = 0..Inf)
```

显然，在此出现了冗长的表达式，该逆变换不能还原原函数。

9.7.4 汉克尔变换

汉克尔变换的定义为：

$$H_v(f(t)) = \int_0^\infty tf(t)J_v(\omega t)dt$$

上式中的 $J_v(\omega t)$ 为 v 阶贝塞尔函数。相应当逆汉克尔变换为：

$$H^{-1}(H_v(\omega)) = \int_0^\infty \omega H_v(\omega)J_v(\omega t)d\omega$$

在 matlab 中可以通过调用 maple 中的 hankel（）和 invhankel（）求给定函数的汉克尔变换。其调用格式为：

```
F(ω) = maple('hankel',f(t),ω,v)
```

逆汉克尔变换的调用格式为：

```
f(t) = maple('invhankel',F(ω),ω,t, υ)
```

例如，对函数 $f(t) = t^a$ 进行汉克尔变换：

```
>> syms t ω;
>> syms a positive
>> f = t^a;
>> F = maple('hankel',f,t,ω,0)
```

所得结果为：

```
F =
w^( -1 -a) * sin(1/4 * pi * (2 * a +3)) * 2^(a +1/2) * gamma(1/2 * a +3/4)^2/pi
```

相应的逆汉克尔变换为：

```
maple ('invhankel',F,ω,t,0)
ans =
invhankel(ω^( -1 -a) * sin(1/4 * pi * (2 * a +3)) * 2
^(a +1/2) * gamma(1/2 * a +3/4)^2/pi,ω,t,0)
```

显然逆汉克尔变换函数不能得到原函数的形式。

9.7.5 Z 变换

Z 变换的定义为：

$$Z[f(k)] = \sum_{k=0}^{\infty} f(k)z^{-k} = F(z)$$

相应的逆变换为：

$$f(k) = Z^{-1}[f(k)] = \frac{1}{2\pi i}\oint F(z)z^{k-1}dz$$

实现该变换的 matlab 工具箱函数为 ztrans（）和 iztrans（）。调用格式分别为：

```
F = ztrans(fun,k,z)
F = iztrans(Fun,z,k)
```

例如，求函数 $f(kt) = akt - 2 + (akt + 2)e^{-akt}$ 的 Z 变换及其逆变换：

```
F = ztrans(f,k,t)
F =
 a * t^2/(t -1)^2 -2 * t/(t -1) +a * t^2 * exp( -a * t) * (1 +a * t)/(t -exp( -a * t))^
 2 +2 * t/exp( -a * t)/(t/exp( -a * t) -1)
```

相应的逆变换为：

```
iztrans(F,t,k)
ans =
a+a*k^2+a*iztrans(t^2*(1+a*t)*exp(a*t)/(t^2*exp(a*t)^2-2*t*exp(a*t)+1),t,k)+2*iztrans(t*exp(a*t)/(t*exp(a*t)-1),t,k)
```

显然，Z 的逆变换不能得到原函数的最简形式。

9.8 概率论与数理统计问题的 matlab 求解

传统的数理统计求解是采用查询表格的方法以或得随机数而进行，其步骤烦琐，困难重重。Matlab 随机函数的使用，使得这一困难得以克服，从而让统计动力学迅速得以发展。本节主要介绍 matlab 在数理统计中的应用。

9.8.1 概率分布与伪随机数的生成

9.8.1.1 常见的概率分布

Matlab 提供了各种常见的基本的概率密度函数和概率分布函数，从 matlab 工具箱中，可以获得这些函数。对于泊松分布，其分布函数和密度函数可以通过以下的函数调用格式获得：

泊松分布的密度函数调用格式为　　y = poisspdf(x,λ)

泊松分布的分布函数调用格式为　　y = poisscdf(x,λ)

而泊松分布的逆概率分布的值则为　　x = pois sin v(F,λ)

对于正态分布，相应的密度函数、分布函数、逆概率分布函数调用格式则为：

```
y = normpdf(x,μ,σ)
F = normcdf(x,μ,σ)
x = norminv(F,μ,σ)
```

9.8.1.2 随机数与伪随机数

对于数学实验中所使用的模拟随机数据的产生方法，通常可以分为两种，一种是物理方法（依赖于电路的随机涨落），另一种是数学方法（仿照随机数的发生规律计算出随机数）。Matlab 工具箱函数可以很方便地产生各种分布类型的随机数。

A　均匀分布的随机数

产生在区间（0，1）上的、均匀分布的随机数，其调用格式为：

```
y = rand(n,m)
```

例如，我们产生 500 个均匀分布的随机数，并用直方图表示其分布情况：

```
y=rand(500);
x=0:0.1:1;
y1=hist(y,x);
y1=y1/(500*0.1);
bar(x,y1);
```

得到所对应的直方图如图 9-13 所示。

B　正态分布随机数的产生

使用 normrnd（）函数产生正态分布的随机数，其调用格式为：

normrnd(mu,sig,m,n)

例如，产生 500 个正态分布的随机数用直方图如图 9-14 所示。

```
y = normrnd(0,0.1,500,1);
x = -1 : 0.01 : 1;
y1 = hist(y,x);
bar(x,y1);
```

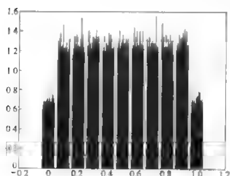


图 9-13

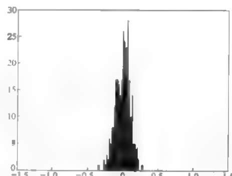


图 9-14

9.8.2 随机动力学的计算机模拟

9.8.2.1 基于正常扩散的布朗粒子轨道的模拟

考虑布朗粒子在空间的运动是各向同性的，即环境中无外界作用。假设正常扩散的布朗粒子的每次的无规行走间隔满足高斯分布，而两次行走之间的时间间隔满足泊松分布（非负的行走时间和等待时间）。下面我们用计算机在 Matlab 系统中模拟该布朗粒子的运动轨道：

```
function bllztnc
x = [ ];y = [ ];
sx = 0;sy = 0;
for n = 1 : 2000
        sig = 10 * rand(1);
        sxr = normrnd(0,sig,1,1);
        sx = sx + sxr;
        syr = normrnd(0,sig,1,1);
        sy = sy + syr;
        x = [x,sx];y = [y,sy];
end
h = plot(x,y,':');
grid on;
```

所得轨道如图 9-15 所示。

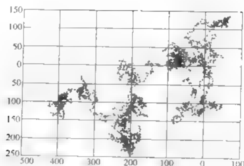


图 9-15

9.8.2.2 正常扩散的方均位移模拟

针对在正常扩散时的布朗粒子的统计特征（行走空间间隔服从高斯分布，时间间隔服从泊松分布），建立如下的 matlab 程序：

```
function gamsd
x = [ ];t = [ ];mo = [ ];to = [ ];
for i = 1 : 500                                  % 确定系统数(粒子数)
    ts = 0;xs = 0;mu = 0;
    for i1 = 1 : 100                             % 确定行走步数
        sig = randn(1);                          % 随机产生高斯分布的方差
        s = random('norm',sig,mu,1,1);           % 产生高斯分布的随机步长
        xs = xs + s;                             % 累计空间行走位移
        x(i,i1) = xs;                            % 记录位移,行为系统编号,列为跳跃次数
    end
    tao = 0;
    for j = 1 : 100                              % 确定停顿的次数
        delt = poissrnd(1,1,1);                  % 确定两次跳跃之间的时间间隔(包含行
                                                 走时间)
        tao = tao + delt;                        % 行走时间累计
        t(i,j) = tao;                            % 记录时间
    end
end
for j1 = 1 : 500                                 % 确定系统数
        m = sum(x(:,j1).^2)/length(x(:,1));      % 求原点矩(对原点的方均位移)
        mo = [mo,m];                             % 存放 msd
        tt = sum(t(:,j1))/length(t(:,1));        % 求平均时间
```

```
    to = [to,tt];
end
to2 = to';
plot(to2,mo,'-or');                          %画出时间位移关系
grid on
```

在工具条菜单中用线性拟合方式拟合数据，最后得到如图9-16所示的方均位移图。

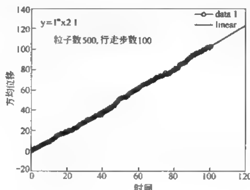


图9-16

显然，所得关系满足爱因斯坦关系，即 $\langle x^2 \rangle \propto t$

9.8.2.3 *超扩散的布朗粒子单轨道的计算机模拟*

对于超扩散，我们假设其等待和行走时间之和满足泊松分布，而行走的步长满足 lèvy 分布的长尾分布。lèvy 分布的渐进表达式可以写为：

$$x \sim \frac{1}{x^{\mu}}, 1 < \mu < 2$$

为了避免抽样时发散，限制小步长下限，于是渐进行为为：

$$x \sim \frac{K_{\mu}}{1 + x^{\mu}}$$

上式右边的分子为归一化常数：

$$K_{\mu} = \left(\frac{\pi}{2\Gamma(\mu)\sin(\pi\mu/2)}\right)^{1 \ \mu} Z$$

采用直接抽样方法，得到抽样的随机数公式为：

$$\xi = \left|\frac{1}{2R} - 1\right|^{1 \ \mu}; \quad 或 \xi = \left|\frac{1}{2(1-R)} - 1\right|^{1 \ \mu}$$

以上两种抽样的概率各为一半。由此我们得到超扩散布朗粒子的单粒子轨道模拟的 matlab 程序：

```
function suptric
        z = 100; mu = 1.5; mu1 = 1/mu;
        ku = (pi/(2 * gamma(mu) * sin(pi * mu/2))).^(mu1) * z^(mu1);
        x = []; y = []; step = 0; kisy = 0; stepy = randn(1);
        stepx = randn(1);
        for i = 1 : 2000
            r = rand(1);
            if (r < 0.5)
                ks = - abs(((1/(2 * r)) - 1)^mu1);
            else if (r > = 0.5)
                ks = abs(1/(2 * (1 - r)) - 1)^mu1;
                    end
            end
        stepx = stepx + ks;
        x = [x, stepx];
          end
          for i2 = 1 : 2000
              r = rand(1);
              if (r < 0.5)
                  ks = - abs(((1/(2 * r)) - 1)^mu1);
              else if (r > = 0.5)
                      ks = abs(1/(2 * (1 - r)) - 1)^mu1;
                        end
                end
          stepy = stepy + ks;
          y = [y, stepy];
          end
          plot(x, y);
```

所得的轨道如图 9-17 所示。

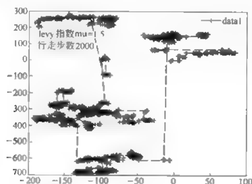


图 9-17

由图可见，出现了长跳。

9.8.2.4 超扩散布朗粒子方均位移计算机模拟

超扩散布朗粒子方均位移计算机模拟如图 9-18 所示。

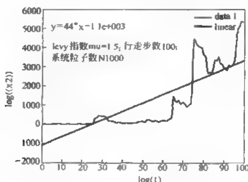


图 9-18

为方便起见，使用对数-对数坐标。在此使用 matlab 程序为：

```
function supmsd
        mu = 1.5;mu1 = 1/mu;
    x = [ ];t = [ ];step = 0;kisy = 0;stepy = randn(1);mo = [ ];to = [ ];
    stepx = randn(1);
    for xx = 1 : 1000
    for i = 1 : 100
          r = rand(1);
          if (r<0.5)
                  ks = -abs(((1/(2*r)) -1)^mu1);
          else if (r> =0.5)
                      ks = abs(1/(2*(1-r)) -1)^mu1;
                  end
          end
    stepx = stepx + ks;
    x = (xx,i) = stepx;
    end
    tao = 0;
    for tt -1 : 100
          delt = poissrnd(1,1,1);
                tao = tao + delt;
                t(xx,tt) = tao;
          end
```

```
        end
        for j1 = 1 : 1000
                m = sum(x( :,j1).^2)/length(x( :,1));
                mo = [mo,m];
                tt1 = sum(t( :,j1))/length(t( :,1));
                to = [to,tt1];
        end
        to2 = to';
    plot(to,mo);
```

由于所考虑的系统数过少，远小于摩尔数，因此出现了长跳不能被平均掉的曲线突变现象（lèvy 飞行）。

参 考 文 献

1 R. P. Feynman, R. B. Leighton, M. Sandes. The Feynman Lectures on Physics. Vol. 1, Addison-Weslry, Reading, MA, 1963(46)
2 胡岗．随机力和非线性系统．上海：上海科技教育出版社，1994
3 Ronald F. Fox. Phys. Rev. E 57. 1998, 2177
4 P. Reimann. Phys Rep. 361, 2002, 57
5 L. Machura, M. Kostuer, J. Luczka, F. Marchesoni, P. Hänggi. Phys. Rev. E 70, 2004, 061105
6 Marcelo O. Magnasco. Phys. Rev. lett, 71, 1993, 1477
7 Daisuke Suzuki , Toyonori Munakata. Phys. Rev. E 68, 2003, 021906
8 Tsuyoshi Hondou. Phys. Rev. E 62, 2000, 6021
9 J. D. Bao. Phys. Rev. lett. A, 267, 2000, 122
10 J. D. Bao, S. J. Liu. Phys. Rev. E 60, 1999, 7572
11 P. S. Landa. Phys. Rev. E 58, 1998, 1325
12 S. Flach, O. Yevtushenko, Y. Zolotaryuk. Phys. Rev. lett, 84, 2000, 2358
13 J. D. Bao, Y. Abe, Y. Z. zhou. Phsyca. A 277, 2000, 127
14 A. V. Savin, G. Tsironis, A. Zolotaryuk. Phys. Rev. E 56, 1997, 2457
15 K. Kikkawa, T. Ishikawa, T. Wakabayashi, N. Hirokawa. Nature. 376 , 1995, 274
16 K. Kitamura, M. Tokunaga, A. H. Iwane, T. Yanagida. Nature. 397, 1999, 129
17 N. Thomas, R. A. Thornhill, J. Phys. D 31, 1998, 253
18 K. Sekimoto, K. Tawada. Phys. Rev. Lett. 75 , 1995, 180
19 J. L. Marin, M. Huerta, J. Muniz, X. Trujillo. Phys. Rev. Lett. 83, 1999, 5403
20 Y. Aghababaie, G. Menon, M. Plischke. Phys. Rev. E 59 , 1999, 2578
21 M. J. Schnitzer, S. M. Block. Nature. 388, 1997, 386
22 J. Howard, A. J. Hudspeth, R. D. Vale. Nature. 342, 1989, 154
23 J. Gelles, B. J. Schnapp, M. P. Sheetz. Nature. 331, 1988, 450
24 E. P. Sablin, F. J. Kull, R. Cooke, R. D. Vale, R. J. Fletterick. Nature. 380, 1996, 555
25 J. T. Finer, R. S. Simmons, J. A. Spudich. Nature. 368, 1994, 113
26 R. A. Cross. Nature. 389, 1997, 15
27 U. Henningsen, M. Schliwa. Nature. 389, 1997, 93
28 T. Hondou, K. Sekimoto. Phys. Rev. E 62, 2000, 6021
29 J. D. Bao. Phys. Lett. A 247, 1998, 380
30 H. Kamegawa, T. Hondou, F. Takagi. Phys. Rev. Lett. 80, 1998, 5251
31 I. Derenyi, R. D. Astumian. Phys. Rev. E 59, 1999, R6219
32 I. Derenyi, M. Bier, R. D. Astumian. Phys. Rev. Lett. 83, 1999, 903
33 A. C. Hernandez, A. Medina, J. M. M. Roco, J. A. White, S. Velasco. Phys. Rev. E 63, 2001, 037102
34 S. Velasco, J. M. M. Roco, A. Medina, A. C. Hernandez. J. Phys. D 34, 2001, 1000
35 T. Hondou, K. Sekimoto. Phys. Rev. E 62, 2000, 6021
36 B. Lindner, L. Schimansky-Geier, P. Reimann, P. H Manggi, M. Nagaoka. Phys. Rev. E 59, 1999, 1417
37 R. Bartussek, P. HManggi, B. Lindner, L. Schimansky-Geier. Physica. D 109, 1997, 17
38 P. Reimann. Phys. Rev. Lett. 74, 1995, 4576
39 P. Reimann, T. C. Elston. Phys. Rev. Lett. 77, 1996, 5328
40 S. Flach, O. Yevtushenko, Y. Zolotaryuk. Phys. Rev. Lett. 84, 2000. 2358

41 S. Cilla, L. M. Floria. Phys. Rev. E 63, 2001, 031110
42 P. Jung, J. G. Kissner, P. HManggi. Phys. Rev. Lett. 76, 1996, 3436
43 M. S. Green, J. Chem. Phys. 20, 1952, 1281
44 I. M. Sokolov. Europhys. Lett. 44, 1998, 278
45 L. Ibarra-Bracamontes, V. Romero-Rochin. Phys. Rev. E 56, 1997, 4048
46 F. JMulicher, A. Ajdari, J. Prost. Rev. Mod. Phys. 69, 1997, 1269
47 范岱年主译. John. Sttachel 主编. 爱因斯坦全集.（2），1900～1909，181～206
48 Radu Balescu. 统计动力学. Imperial Colleg Press. 1997, (12)
49 I. M. Skolov, J. Klafter. CHAOS. 15, 026103, 2005
50 Eli Barkai. Chemical Physics. 284, 2002, 13～17
51 Sumiyoushi Abe a *. Stefen Thurner b. Physica. A. 356, 2005, 403～407
52 Peter Hänggi, Fabio Marchesoni. CHAOS 15, 026101, 2005
53 F. Cecconi, M. Ccencini, M. Falcioni, A. Vulpiani. CHAOS. 15, 026102, 2005
54 R. Metzler, J. Klafter. Physic Reports. 339, 2000, 1～77
55 D. S. Lemons, A. Gythiel, Am. J. Phys. 65, 1079～1081, 1997
56 H. Risken. Fokker-Plank Equation. P5, Spring-Verlag Berlin Heidelberg. 1984
57 H. B. Callen, T. A. Welton. Irreversibility and Generalized Noise. Phys. Rev. 83, 34～40, 1951
58 L. Onsager. Phys. Rev. 37. 405～426, 1931. Phys. Rev. 38, 2265～2279, 1931
59 M. S. Green, J. Chm. Phys. 20. 1281～1295, 1952. J. Chm. Phys. 22, 398～413, 1954
60 M. F. Shlesinger, B. J. West, J. Klafter. Phys. Rev. lett. 58, 1987, 1100
61 A. Klemm, H. -P. Müler, R. Kimmich. Phys. Rev. E55, 1997, 4413
62 A. Klemm, H. -P. Müler, R. Kimmich. Phsica. 266A, 1999, 242
63 F. Klammler, R. Kimmich. Croat. Chem. Acta, 65, 1992, 455
64 P. W. M. Blom, M. C. J. M. Vissenberg. Phys. Rev. lett, 80, 1998, 3819
65 G. Zumofen, A. Blumen, J. Klafter. Phys. Rev. A41, 1990, 4558
66 W. D. Luedetke, U. Landmann. Phys. Rev. lett. 82, 1999, 3835
67 A. Ott, J. -P. Bouchand, D. Langevain, W. Urbach. Phys. Rev. lett. 65, 1990, 2201
68 J. Klafter, A. Blumen, G. Zumofen, M. F. Shlesinger. Physica. 168A, 1990, 637
69 W. Feller. Wiley. New York. 1971(2)
70 E. R. Weeks, H. L. Swinney. Phys. Rev. E57, 1998, 4558
71 R. Brown, Ann. Phys. Chem. 14, 1828, 294
72 J. Dong-bao, Hai-Yan Wang, Ying Jia. Phys. Rev. E72, 051105, 2005
73 包景东. 物理学进展. 25:（4）. 2005
74 R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume. Statistical Physics Ⅱ. Springer-Verlag. 1995
75 李如生. 平衡和非平衡统计力学. 北京：清华大学出版社，1995
76 David P. Landau, Kurt Binder. A Guide to Monte Carlo Simulations in Statistical Physics. Cambridge University, 2000
77 赵南明，周海梦. 生物物理学. 北京：高等教育出版社，2003
78 王宏. Matlab 6.5 及其在信号处理中的应用. 北京：清华大学出版社，2004
79 薛定宇，陈阳泉. 高等应用数学问题的 Matlab 求解. 北京：清华大学出版社，2004
80 王正东. 数学软件与数学实验. 北京：科学出版社，2004
81 苏金明，王永利. Matlab 7.0 使用指南（上）. 北京：电子工业出版社，2004
82 Dvira Segall, Abraham Nitzan. Phys. Rev. E73, 2006, 026109

83 Alvin L. -S. Chua, Christoph A. Haselwandter, Chiara Baggio, Dimitri D. Vvedensky. Phys. Rev . E 72, 2005, 051103
84 I. M. Sokolove, J. Mai, A. Blumen. Rev lett 79 5, 1997, 857
85 G. Zumofen , J. Klafter. Rev E 51, 1995, 2805
86 T. Geisel, J. Nierwetbeg, A. Zacherl. Rev lett 54 7, 1985, 616
87 G. Zumofen , J. Klafter . Rev E 47 2, 1993, 85
88 Sune Jespersen, Ralf Metzler, Hans C. Fogedby. Rev E 59 3, 1999, 27368 ~ 217
89 E. Barkai, 1R. Metzler2 , J. Klafter. Rev E 61 1, 2000, 132-8-215
90 J. Honkonen, Rev E 53 1, 1996, 327-8-210
91 V. V. Yanovskya , A. V. Chechkina , D. Schertzerb, A. V. Turc. Physica. A 282, 2000, 13
92 Albert Compte. Rev E 55 6, 1997, 6821
93 Ralf Metzler , Joseph Klafter, Igor M. Sokolov. Rev E 58 2, 1998, 1621
94 R. Metzler, J. Klafter. Physica. A 278, 2000, 107
95 Bruce J. West , Paolo Grigolini, Ralf Metzler , Theo F. Nonnenmacher. Rev E 55 99. 1997, 99
96 Albert Compte. Rev E 53 4, 1996, 4191
97 Frank E, Peseckis. Rev A 36 2, 1987 , 892
98 E. Barkai , V. N. Fleurov. Rev E 56 6, 1997 , 6355
99 J. Klafter, A. Blumen, M. F. Shelsinger. Rev A 356, 1987 , 3081
100 B. O' Shugnessy, I. Procaccia. Rev lett 54 7, 1985, 455
101 G. M. Viswanathan. Nature. 381, 1996, 413
102 A. Ott, J-P. Bouchaud, D. langevin. Rev lett 65, 1985, 2201
103 Eric R. Weeks , Harry L. Swinney. Rev E 57, 1998, 4915
104 P. W. M. Blom I, M. C. J. M. Vissenberg. Rev lett 80 17, 1998, 3819
105 G. Zumofen, A. Blumen, J. Klafter. Rev A 41 8, 1990, 4558